

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Robert Budim

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vera Rede dipl.ing.

Student:

Robert Budim

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj djevojci i obitelji na razumijevanju i potpori kroz mnoge naizgled teške trenutke svih ovih godina. Zahvaljujem se svojoj mentorici, profesorici dr. sc. Veri Rede na dodijeljenoj temi i pomoći pri izradi ovog rada. Naposljetku, htio bih zahvaliti tvrtki Nicro d.o.o. i svim djelatnicima koji su mi pomogli oko pripreme eksperimentalnog dijela rada.

Robert Budim



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ROBERT BUDIM**

Mat. br.: 0035171149

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Nehrđajući čelici u farmaceutskoj industriji**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Stainless steels in the pharmaceutical industry**

Opis zadatka:

U teorijskom dijelu rada potrebno je dati pregled nehrđajućih čelika koji se najčešće primjenjuju u farmaceutskoj industriji, opisati njihov sastav, mikrostrukturu i svojstva. S obzirom na visoke zahtjeve koji se postavljaju na kvalitetu i sigurnost proizvoda, posebnu pozornost treba posvetiti korozijskoj postojanosti materijala koji dolaze u doticaj s različitim medijima u ovoj industrijskoj grani.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je ispitati utjecaj hrapavosti i stanja površine na korozijsku postojanost nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 koji se zbog svojih dobrih svojstava često koristi i u ovom području.

Na temelju dobivenih rezultata donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

7. svibnja 2015.

Zadatak zadala:

Prof. dr. sc. Vera Rede

Rok predaje rada:

9. srpnja 2015.

Predviđeni datum obrane:

15., 16. i 17. srpnja 2015.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA.....	VII
POPIS OZNAKA	VIII
SAŽETAK.....	X
SUMMARY	XI
1. UVOD.....	1
2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	3
2.1. Feritni čelici	3
2.1.1. Superferitni čelici.....	4
2.2. Martenzitni čelici	5
2.3. Austenitni čelici	6
2.4. Austenitno-feritni (duplex) čelici.....	7
3. NEHRĐAJUĆI ČELICI NAJČEŠĆE KORIŠTENI U FARMACEUTSKOJ INDUSTRIJI	9
3.1. Austenitni nehrđajući čelik X5CrNi18-10 (W.Nr. 1.4301, AISI 304).....	9
3.2. Austenitni nehrđajući čelik sa sniženim sadržajem ugljika X2CrNi19-11 (W.Nr. 1.4306, AISI 304L)	10
3.3. Austenitni nehrđajući čelik s molibdenom X5CrNiMo17-12-2 (W.Nr. 1.4401, AISI 316)	11
3.4. Austenitni nehrđajući čelik s molibdenom i sniženim sadržajem ugljika X2CrNiMo17-12-2 (W.Nr. 1.4404, AISI 316L).....	11
3.5. Austenitni nehrđajući čelik s 3 % molibdena i sniženim sadržajem ugljika X2CrNiMo18-14-3 (W.Nr. 1.4435, AISI 316L).....	12
3.6. Austenitni nehrđajući čelik stabiliziran titanom X6CrNiMo17-12-2 (W.Nr. 1.4571, AISI 316Ti).....	13
3.7. Austenitni nehrđajući čelik s visokim udjelom nikla i sniženim sadržajem ugljika X2NiCrMoCu 25-20-5 (W.Nr. 1.4539, AISI 904L).....	14
4. KOROZIJSKA POSTOJANOST MATERIJALA	15

4.1.	Korozijska postojanost nehrđajućih čelika	16
4.2.	Vrste lokalne korozije	17
4.2.1.	Rupičasta korozija (eng. Pitting).....	17
4.2.2.	Kontaktna korozija.....	20
4.2.2.1.	Galvanska korozija.....	20
4.2.2.2.	Korozija u procjepu.....	21
4.2.3.	Mikrobiološki poticana korozija	22
4.2.4.	Interkristalna korozija	24
4.2.5.	Napetosna korozija.....	26
4.2.6.	Ružing (eng. Rouging).....	27
5.	OBRADA POVRŠINE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	32
5.1.	Metode obrade površine	32
5.1.1.	Mehanička obrada	32
5.1.2.	Kemijska obrada	35
5.1.3.	Elektrokemijska obrada	36
5.2.	Pasivacija površine nehrđajućeg čelika.....	38
5.2.1.	Pasivacija dušičnom kiselinom	39
5.2.2.	Pasivacija limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom	40
5.2.3.	Prirodna pasivacija.....	41
6.	EKSPERIMENTALNI DIO	42
6.1.	Priprema ispitnih uzoraka	42
6.2.	Opis provedenih ispitivanja i rezultati ispitivanja.....	45
6.2.1.	Mjerenje hrapavosti površine uzoraka	45
6.2.2.	Analiza kemijskog sastava.....	45
6.2.2.1.	Analiza kemijskog sastava osnovnog materijala	45
6.2.3.	Analiza kemijskog sastava po dubini uzorka.....	47
6.2.4.	Metalografska analiza mikrostrukture	50
6.2.5.	Ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji	54
6.3.	Analiza rezultata ispitivanja.....	60
6.3.1.	Osvrt na rezultate mjerenja površinske hrapavosti	60
6.3.2.	Osvrt na rezultate analize kemijskog sastava.....	60
6.3.3.	Osvrt na rezultate analize mikrostrukture	62
6.3.4.	Osvrt na rezultate ispitivanja sklonosti materijala rupičastoj koroziji.....	62

6.3.4.1. Gubitak mase (apsolutni i relativni).....	63
6.3.4.2. Gustoća rupica	64
6.3.4.3. Dubina rupica (maksimalna i srednja)	64
6.3.4.4. Maksimalna neravnomjernost rupičaste korozije (pitting faktor).....	65
6.3.4.5. Udio površine zahvaćene rupičastom korozijom	66
6.3.5. Ocjena otpornosti na rupičastu koroziju	67
7. ZAKLJUČAK.....	71
LITERATURA.....	72
PRILOZI.....	74

POPIS SLIKA

Slika 1.	Zgrada Chrysler-a u New Yorku, gornjih 100 metara izrađeno od nehrđajućeg čelika, 1930. godine [1]	2
Slika 2.	Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [4]	4
Slika 3.	Mikrostruktura martenzitnog čelika [6]	5
Slika 4.	Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [7].....	7
Slika 5.	Mikrostruktura nehrđajućeg duplex čelika [8]	8
Slika 6.	Sustav za automatsko samočišćenje (CIP), nosiva konstrukcija i ormari izrađeni od čelika X5CrNi18-10 [9].....	10
Slika 7.	Elementi cjevovoda za farmaceutsku industriju izrađeni od čelika X2CrNiMo17-12-2 [10]	11
Slika 8.	Tijelo membranskog ventila izrađeno od čelika X2CrNiMo18-14-3 [11].....	12
Slika 9.	Dio sustava za proizvodnju farmaceutskih preparata, dodirni materijal X2CrNiMo18-14-3 [12]	13
Slika 10.	Korozija cjevovoda od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 na off-shore platformi [13]	15
Slika 11.	Oblici jamica kod jamičaste korozije [14]	18
Slika 12.	Rupičasta korozija cijevi od nehrđajućeg čelika [13]	19
Slika 13.	Galvanska korozija uzrokovana lutajućom strujom iz električne žice u blizini cijevi od nehrđajućeg čelika [20]	21
Slika 14.	Posljedice korozije u procjepu na aseptičnoj prirubnici za farmaceutsku industriju [18]	22
Slika 15.	Mikrobiološki poticana korozija u području zavora na unutarnjoj stjenki cijevi od nehrđajućeg čelika [18]	23
Slika 16.	Interkristalna korozija koljena od čelika X5CrNi18-10 nakon nepravilne toplinske obrade [20]	25
Slika 17.	Pukotine izazvane napetosnom korozijom [20]	26
Slika 18.	Pojava ružinga u obliku crvenog sloja oksida na površini propelera crpke od nehrđajućeg čelika [22]	28
Slika 19.	Propeler crpke sa prethodne slike nakon kemijskog čišćenja površine [22]	28

Slika 20.	Mikrostruktura fino brušene površine nehrđajućeg čelika kvalitete X2CrNiMo17-12-2 [3]	34
Slika 21.	Različite izvedbe brusnih alata i pribora [24]	34
Slika 22.	Mikrostruktura elektropolirane površine nehrđajućeg čelika [3]	36
Slika 23.	Izgled površine cijevi od nehrđajućeg čelika u izvornom stanju, nakon mehaničke obrade i nakon elektropoliranja [26]	38
Slika 24.	Hidrauličke CNC škare za rezanje lima [12].....	43
Slika 25.	Uređaj za elektropoliranje [12].....	44
Slika 26.	Uređaj za mjerenje površinske hrapavosti [12].....	45
Slika 27.	Uređaj za optičku emisijsku spektroskopiju s tinjajućim izbojem Leco GDS 850A [12]	46
Slika 28.	Uzorci nakon provedene analize kemijskog sastava [12]	46
Slika 29.	Promjena kemijskog sastava po dubini za brušeni uzorak	47
Slika 30.	Promjena kemijskog sastava po dubini za polirani uzorak	48
Slika 31.	Promjena kemijskog sastava po dubini za brušeni i pasivirani uzorak	48
Slika 32.	Promjena kemijskog sastava po dubini za polirani i pasivirani uzorak	49
Slika 33.	Promjena kemijskog sastava po dubini za elektropolirani uzorak	49
Slika 34.	Uređaj za toplo zalijevanje uzoraka	50
Slika 35.	Uređaj za poliranje	51
Slika 36.	Svjetlosni mikroskop.....	52
Slika 37.	Mikrostruktura čelika X2CrNiMo17-12-2	52
Slika 38.	Mikrostruktura čelika X2CrNiMo17-12-2, isto kao slika 37, uz veće povećanje. 53	
Slika 39.	Mikrostruktura čelika X2CrNiMo17-12-2, isto kao slika 38, uz veće povećanje. 53	
Slika 40.	Mikrostruktura rubnog dijela uzorka.....	54
Slika 41.	Uređaj za ultrazvučno čišćenje uzoraka	55
Slika 42.	Vaganje uzorka preciznom analitičkom vagom	56
Slika 43.	Uzorci prije stavljanja u otopinu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56
Slika 44.	Suhi sterilizator.....	57
Slika 45.	Uzorci nakon ispitivanja sklonosti rupičastoj koroziji	57
Slika 46.	Izgled uzorka prilikom računanja površine u programu "ImageJ"	59
Slika 47.	Hrapavosti površine ispitnih uzoraka	60
Slika 48.	Debljina sloja za sve ispitne uzorke	61
Slika 49.	Udio kroma u površinskom (oksidnom) sloju za sve ispitne uzorke	62
Slika 50.	Apsolutni gubitak mase za sve uzorke	63

Slika 51.	Relativni gubitak mase za sve uzorke	63
Slika 52.	Gustoće rupica za sve ispitne uzorke	64
Slika 53.	Maksimalne dubine rupica za sve ispitne uzorke	65
Slika 54.	Srednje dubine rupica za sve ispitne uzorke	65
Slika 55.	Pitting faktori za sve ispitne uzorke	66
Slika 56.	Udjeli površine zahvaćene korozijom za sve ispitne uzorke	67
Slika 57.	Izgled karakteristične rupice za brušeni uzorak	68
Slika 58.	Izgled karakteristične rupice za brušeni i pasivirani uzorak	69
Slika 59.	Izgled karakterističnih rupica za elektropolirani uzorak	69
Slika 60.	Izgled karakteristične rupice za polirani uzorak	70
Slika 61.	Izgled inicijalne rupice za polirani i pasivirani uzorak	70

POPIS TABLICA

Tablica 1. Rezultati mjerenja površinske hrapavosti	45
Tablica 2 . Kemijski sastav osnovnog materijala čelika X2CrNiMo17-12-2	47
Tablica 3. Prikaz apsolutnog i relativnog gubitka mase.....	58
Tablica 4. Prikaz gustoće i broja rupica za sve uzorke	58
Tablica 5. Prikaz maksimalne i srednje dubine rupica, broja rupica i pitting faktora.....	59
Tablica 6. Prikaz udjela površina zahvaćenih rupičastom korozijom.....	59
Tablica 7. Ocjene pojedinih pokazatelja sklonosti rupičastoj koroziji.....	67

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
AIISI		Američki institut za željezo i čelike
cGMP		Dobra proizvođačka praksa
ZUT		Zona utjecaja topline
$R_{p0,2}$	N/mm ²	Konvencionalna granica razvlačenja
FCC		Plošno orijentirana kubična rešetka
BCC		Prostorno orijentirana kubična rešetka
PVC		Poli vinil klorid
EN		Europski standardi
DIN		Njemački institut za standarde
CIP		Čišćenje na mjestu
Cr ₂ O ₃		Kromov oksid
HCl		Klorovodična kiselina
REL		Ručno elektrolučno zavarivanje
SO ₄ ²⁻		Sulfat
E_{pit}		Kritični potencijal rupičaste korozije
MnO ₂		Manganov dioksid
O ₃		Ozon
CS		Čista para
WFI		Voda za injekcije
HPW		Voda visoke čistoće
FeO		Željezov (II) oksid
Fe ₂ O ₃		Željezov (III) oksid
Fe ₃ O ₄		Željezov (IV) oksid
R_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje mjerenog profila
H ₂ SO ₄		Sumporna kiselina
H ₃ PO ₄		Fosforna kiselina
PW		Pročišćena voda
HNO ₃		Dušična kiselina
SEP	S/m	Specifična električna provodnost

ASTM		Američko društvo za materijale i ispitivanja
CNC		Sustav upravljan računalom
U	V	Električni napon
I	A	Električna struja
J	A/dm ²	Gustoća električne struje
NO ₃		Dušična kiselina
HF		Fluorovodična kiselina
t	min	Vrijeme ispitivanja
GD OES		Optička emisijska spektroskopija s tinjajućim izbojem
N/S	mm ⁻²	Gustoća rupica
S_j	mm ²	Ploština otvora rupice
PF		Faktor rupičaste korozije
h_{max}		Maksimalna dubina rupice
h	mm	Srednja dubina rupice
MnS		Manganov sulfid

SAŽETAK

Nehrđajući čelici su danas neizostavan dio ljudske svakodnevice. Primjena takvih čelika u proizvodnji lijekova stavlja u fokus njihovu kemijsku postojanost, koja u određenim uvjetima ne opravdava pridjev "nehrđajući" u njihovom nazivu.

U prvom dijelu rada definirani su nehrđajući čelici, prikazana je njihova podjela, uz pregled najčešće korištenih nehrđajućih čelika u farmaceutskoj industriji. Opisani su mehanizmi korozije koji uobičajeno zahvaćaju nehrđajuće čelike, metode obrade površine, kao i mehanizmi zaštite nehrđajućih čelika od korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je otpornost na rupičastu koroziju na pet uzoraka čelika X2CrNiMo17-12-2 s različito obrađenom površinom. Na temelju rezultata ispitivanja doneseni su zaključci o utjecaju stanja površine nehrđajućeg čelika na njegovu korozijsku postojanost.

Ključne riječi: Farmaceutska industrija, nehrđajući čelik, korozijska postojanost, rupičasta korozija, pasivacija površine

SUMMARY

Stainless steels are an essential part of the modern society. The use of stainless steel materials in the pharmaceutical industry places a spotlight on their corrosion resistance, which, in certain conditions, doesn't justify the adjective "stainless" in their name.

The first part of the paper is focused on defining stainless steels and classifying them, with an overview of types of steel most commonly used in pharmaceutical industry. Thereafter, the corrosion mechanisms, surface treatment methods and corrosion protection mechanisms are described.

The experimental part of the paper consists of corrosion resistance tests conducted on five differently prepared samples of X2CrNiMo17-12-2 steel, each one with a different surface treatment. In the end, based on the test results, conclusions are made about the influence of surface condition of stainless steels on their corrosion resistance.

Key words: Pharmaceutical industry, stainless steel, corrosion resistance, pitting corrosion, surface passivation

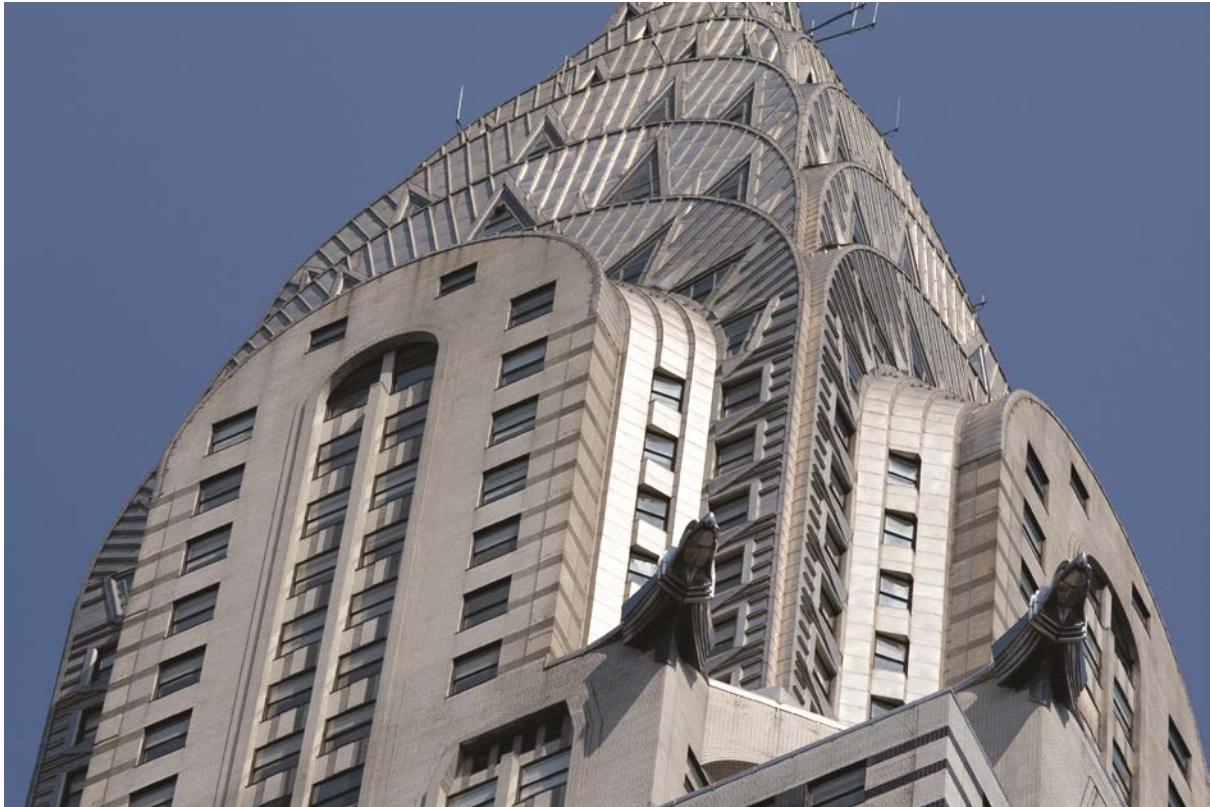
1. UVOD

Nehrđajući čelici su relativno mlada skupina materijala, budući da je većina danas prisutnih legura je otkrivena između dva svjetska rata. Bez obzira na relativno kratku povijest, nehrđajući čelici su stigli zauzeti važno mjesto u mnogim granama procesne industrije, kao što su prehrambena, industrija pića, farmaceutska i kozmetička industrija. Međutim, navedene grane industrije predstavljaju tek mali dio primjene nehrđajućih čelika, ako se u obzir uzmu: automobilska industrija, medicina, energetska, kemijska, pomorska, kulinarska, građevinska industrija, industrija namještaja, svemirska industrija, arhitektura (Slika 1.), itd.

S druge strane, početci farmacije sežu u doba drevnih Sumerana oko 3000 godina prije Krista. Idućih 5000 godina, određeni napredak na području farmacije dogodilo se u gotovo svim dijelovima svijeta, ali do objedinjavanja znanja i značajnijeg napretka na području učinkovitosti, razvoja i dostupnosti lijekova dolazi u zadnjih stotinjak godina. To se poklapa s počecima razvoja nehrđajućih čelika. Kako se razvijalo razumijevanje utjecaja supstanci lijekova na ljudski organizam, tako se počelo razmišljati i o međudjelovanju tih supstanci i materijala koji se koriste u proizvodnji i za čuvanje i primjenu lijekova. Sve do prve polovice 20. stoljeća lijekovi su se proizvodili i čuvali u nekontroliranim, često po zdravlje štetnim uvjetima.

Tu na scenu stupaju nehrđajući čelici, koje odlikuje izvrsna postojanost i nereaktivnost u većini medija korištenih u farmaciji, toplinska i mehanička svojstva koja im omogućuju primjenu u toplinski i tlačno opterećenim sustavima, rad na niskim temperaturama, te estetičnost koja olakšava održavanje sustava i opreme čistima.

U današnjoj modernoj proizvodnji, većina se proizvođača aktivnih farmaceutskih supstanci (sve kompanije prisutne na Europskom i Američkom tržištu) pridržava preporuka i smjernica međunarodne regulative pod nazivom Dobra proizvođačka praksa, odnosno cGMP (eng. Current Good Manufacturing Practice). Pridržavanjem preporuka iz cGMP-a osigurava se kvaliteta, sigurnost i neškodljivost lijekova. Dobra proizvođačka praksa preporuča primjenu nekih predstavnika skupine nehrđajućih čelika u proizvodnji lijekova, o čemu će više govora biti u idućim poglavljima.



Slika 1. Zgrada Chrysler-a u New Yorku, gornjih 100 metara izrađeno od nehrđajućeg čelika, 1930. godine [1]

2. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

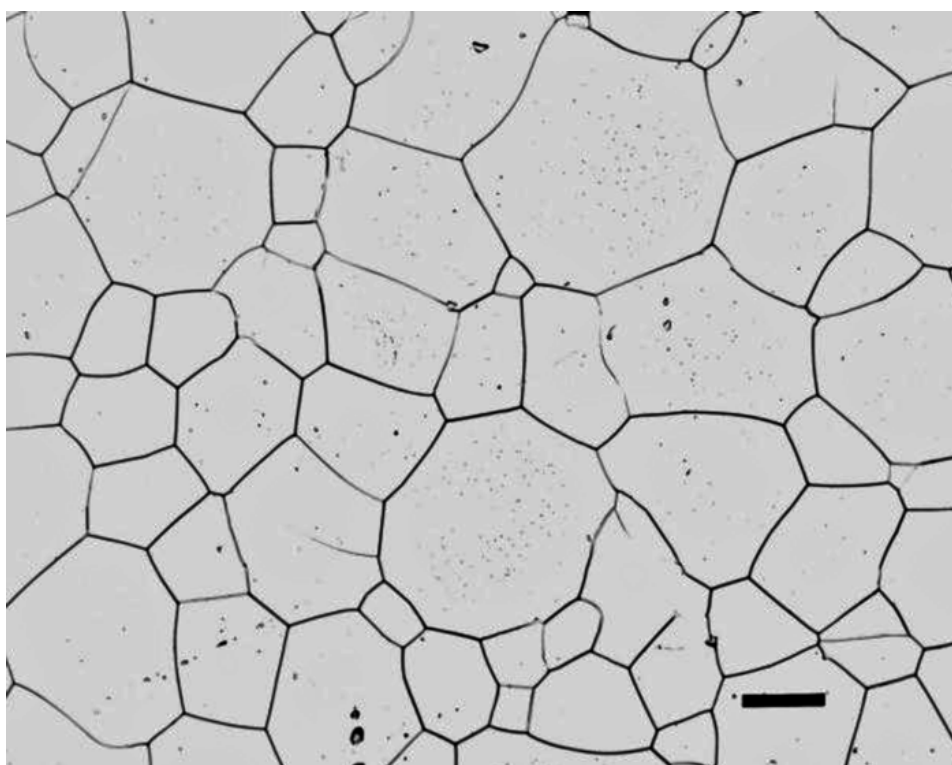
Da bi čelik bio korozijski postojan (nehrđajući) moraju biti ispunjena dva glavna uvjeta: legiranje s barem 12 % kroma, te postojanje homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektropotencijalom od potencijala osnovne mase. Važno je napomenuti da navedeni maseni udio kroma mora biti otopljen u krutoj otopini (kristalu mješancu), a nikako vezan u različitim spojevima (karbidi, karbonitridi i sl.). Današnji moderni čelici mogu sadržavati i do 30 % Cr. Pored kroma postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Najvažnija svojstva nehrđajućih čelika su izrazito dobra kemijska i toplinska postojanost, a neki od njih također imaju i dobra mehanička svojstva pri niskim temperaturama. Kroz godine je razvijen čitav niz nehrđajućih čelika za različite primjene. Moguće ih je podijeliti prema mikrostrukтури na: feritne, martenzitne, austenitne, te austenitno-feritne (duplex). Neki precipitacijski očvršnuti čelici također imaju dobru korozijsku otpornost, ali oni pripadaju posebnoj skupini visokočvrstih čelika, pa se neće razmatrati u ovom radu [2].

2.1. Feritni čelici

Feritni čelici sadržavaju od 12 do 30 % kroma. Imaju nizak postotak ugljika, te imaju feritnu mikrostrukturu bez sposobnosti fazne transformacije i usitnjenja zrna (Slika 2.). Ovi čelici su magnetični, a ne mogu se zakaliti. Mehanička svojstva (čvrstoća je veća, istezljivost je manja) nešto su bolja nego kod austenitnih nehrđajućih čelika. Zavarljivost im je ograničena zbog sklonosti pogrubljenju zrna, a što može rezultirati krhkim intermetalnim fazama u području zone utjecaja topline (ZUT). Koriste se tamo gdje austenitni čelici ne mogu zadovoljiti zahtjevima. Kod feritnih čelika s višim postotkom kroma, kao posljedica zavarivanja ili toplinske obrade, moguća je pojava krhkosti. U literaturi se ta pojava naziva „Krhkost 475” i karakteristična je za čelike s više od 13 % kroma. Ovo smanjenje žilavosti posljedica je izlučivanja alfa-prim-faze, vrlo sitne, kromom bogate, tvrde i krhke faze. Izlučivanje je najintenzivnije na temperaturi od oko 475 °C i po tome je pojava dobila ime. Osim alfa-prim-faze, u feritnim čelicima može se izlučiti i sigma-faza. Ova tvrda, krhka, nemagnetična faza u pravilu se pojavljuje kod čelika s više od 18 % Cr.

Feritni čelici su visoko korozijski otporni na djelovanje dušične kiseline i njenih vodenih otopina, postojani su u amonijevoj salitri te smjesi dušične, fosforne i solne kiseline. Nasuprot tome, nisu

otporni na djelovanje rastaljenih metala (Al, Sb, Pb), amonijevog biflourida, barijevog klorida, broma, octene kiseline itd. Posebno su dobro otporni na napetosnu koroziju [2]. Cijena im je razmjerno niska, jer ne sadržavaju nikal koji je inače u sastavu svih ostalih nehrđajućih čelika. Pojedine vrste toga čelika koriste se za: pribor za jelo, dijelove kućanskih aparata, dijelova u proizvodnji dušične kiseline, sapuna, petrokemijskoj industriji, auto dijelove, okvire prozora, prevlake hladnjaka, kvake, dijelove uređaja u mljekarama, pivovarama, otopine s povišenim udjelom slobodnog klora i slično [3].



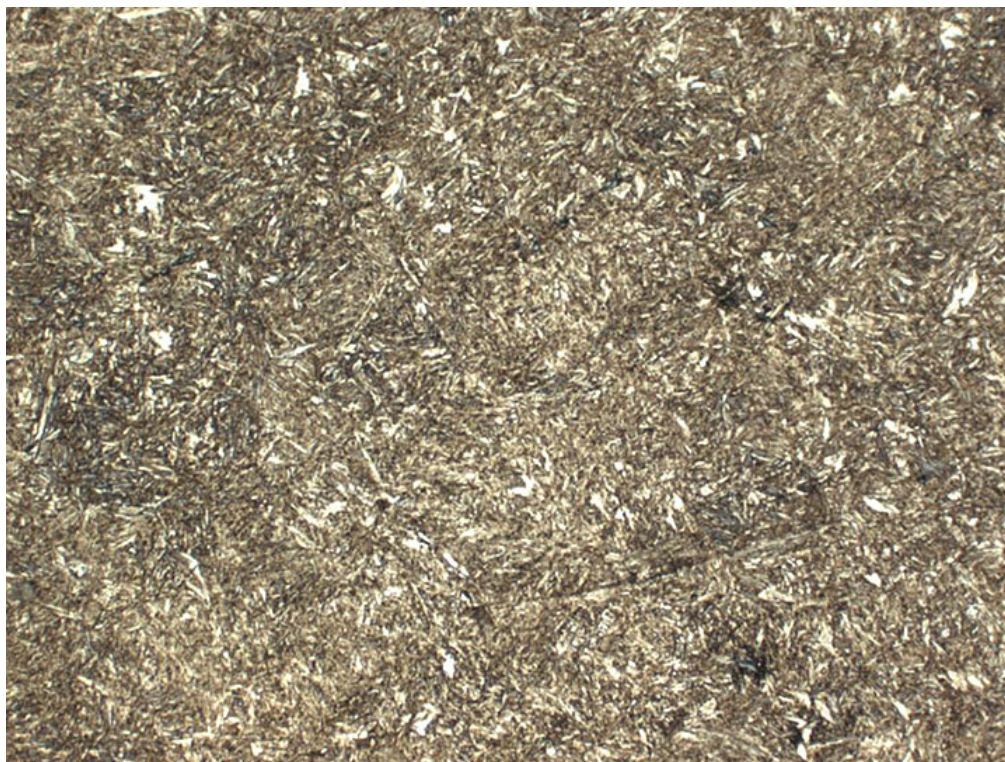
Slika 2. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [4]

2.1.1. Superferitni čelici

Superferitni čelici nešto su bolje zavarljivi, a poboljšana im je i korozijska postojanost. Osim povećanog masenog udjela kroma i dodatnog legiranja molibdenom (Mo) imaju nizak postotak ugljika i dušika ($C + N < 0,01 - 0,02 \%$). Nešto su im poboljšana mehanička svojstva u odnosu prema feritnim čelicima. Povećana im je granica razvlačenja ($R_{p0,2}$), a imaju znatno veću otpornost na puzanje nego obični feritni i austenitni čelici. Tijekom razvoja te grupe čelika više se očekivalo, a dobiveni rezultati pokazuju da su im ograničena svojstva i primjena [3].

2.2. Martenzitni čelici

Martenzitni čelici sadrže krom kao glavni legirajući element u udjelu od 13 do 18 % [2]. U izradi zavarene konstrukcije od tih čelika potrebno je osigurati toplinsku obradu prije zavarivanja. Martenzitni čelici su samozakaljivi. Pri zavarivanju i naknadnom hlađenju na zraku prelaze iz austenitne u potpuno martenzitnu strukturu (Slika 3.). Tu je strukturu potrebno popustiti žarenjem. Žare se na temperaturama između 700 i 750 °C. Skloni su hladnim pukotinama. U odnosu na druge skupine nehrđajućih čelika, martenzitni čelici su slabije korozijske postojanosti. Kod njih je u prvom planu mehanička otpornost. Koriste se kao konstrukcijski i alatni materijali. Za izradu zavarenih konstrukcija koriste se čelici s manje od 0,15 % ugljika. Martenzitni čelici su magnetični. Pojedini predstavnici te grupe čelika koriste se za različite namjene kao za: izradu kirurških instrumenata (kliješta i pincete), pribora za jelo, turbinskih lopatica, dijelova crpki, opruga, škara, mjernih alata, kirurških reznih alata (skalpeli), zubarskih alata, korozijski postojanih kotrljajućih ležajeva, itd.) [3].

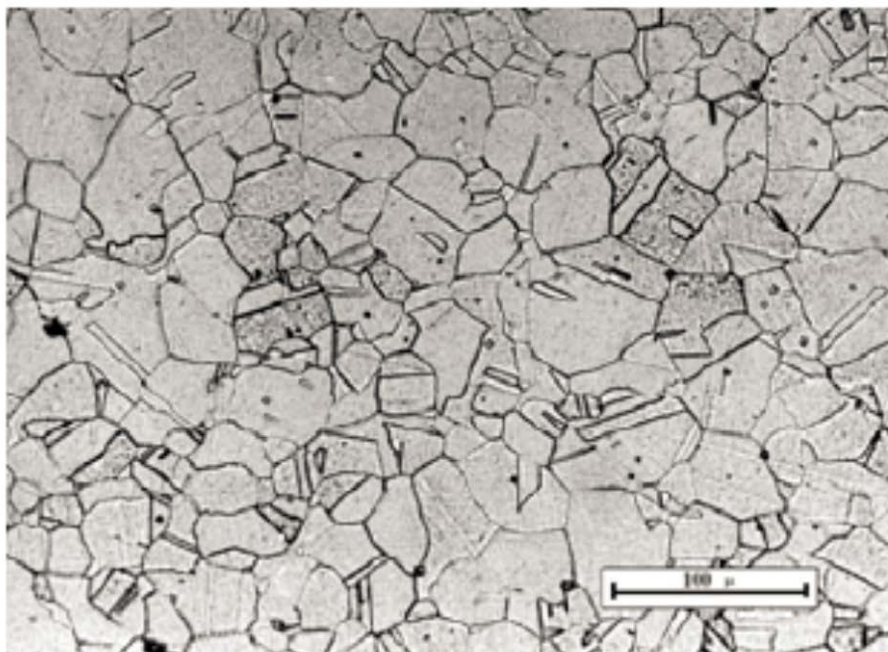


Slika 3. Mikrostruktura martenzitnog čelika [6]

Daljnji razvoj tih čelika rezultirao je novom skupinom zvanom mekomartenzitni čelici kod kojih su uklonjeni gore opisani nedostaci. Ova podskupina čelika sadrži 0,03...0,05 % C. Smanjenjem sadržaja ugljika željelo se postići povišena korozijska postojanost, povišenje prokaljivosti, te otpornost na popuštanje. Samim sniženjem udjela ugljika snizuje se čvrstoća i granica razvlačenja, pa se to sniženje treba nadomjestiti dodatkom legirnih elemenata (Cr, Ni, Mo) [5]. Mekomartenzitni čelici koriste se za izradu opterećenih dijelova zrakoplova, lopatica Peltonovih i Kaplanovih turbina, za valjke u proizvodnji papira, za dijelove crpki (rotori, osovine, lopatice, klizne plohe) i sl.

2.3. Austenitni čelici

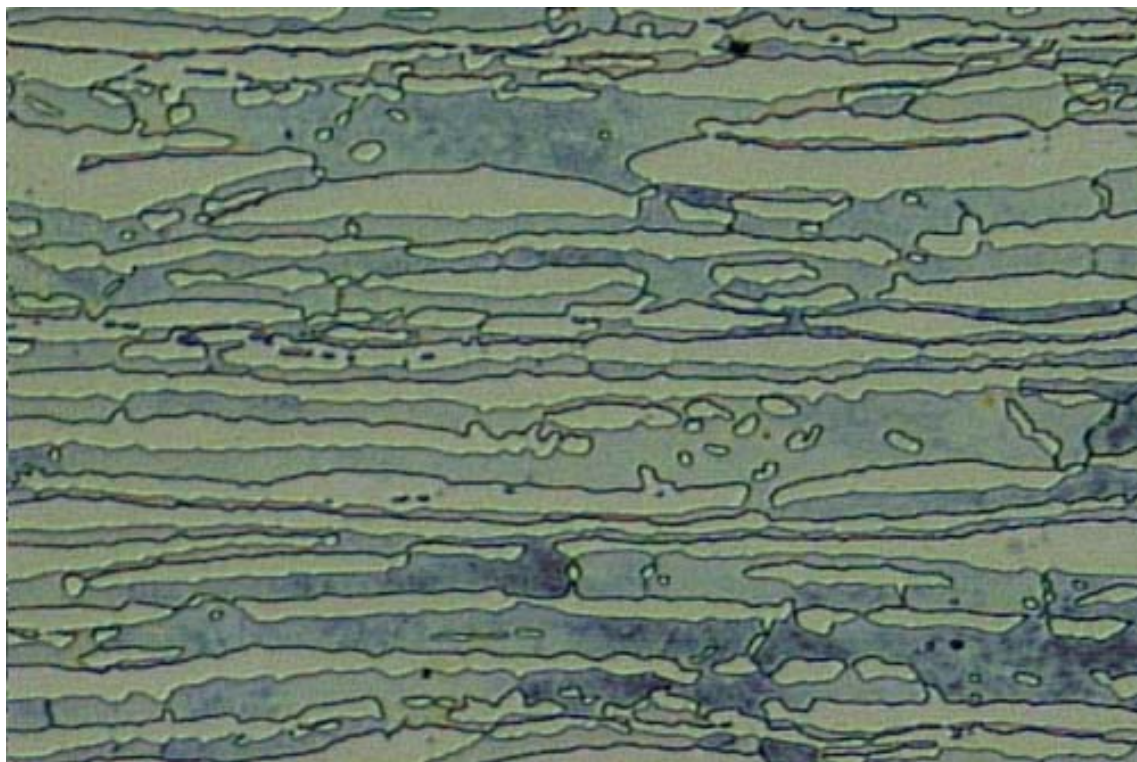
Austenitni čelici su visokolegirani čelici legirani s Cr i Ni (Mn). Zbog uvjeta antikorozivnosti maseni udio ugljika im treba biti što niži ($< 0,15\%$), a maseni udio kroma što viši ($> 16\%$). Maseni udio Ni treba biti što viši ($> 8\%$) zbog postizanja austenitne mikrostrukture, a povišeni maseni udio dušika ($0,2...0,4\%$) djeluje na povišenje čvrstoće i na otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju. Prema tim podacima sadržaj kroma je mnogo viši od granice pasivnosti, što uvelike poboljšava njihova tehnološka svojstva, a donekle i korozijsko ponašanje. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika sastoji se od austenita koji je kristal mješanac željeza i ugljika u kristaliziranoj plošno centriranoj kubičnoj rešetci (FCC) (Slika 4.). Za razliku od BCC rešetke, FCC rešetka sadrži veći broj kliznih ravnina pa je zbog toga ova skupina čelika vrlo dobro plastično obradiva. Austenitni čelici nemaju alotropskih modifikacija, uvijek ostaju u FCC rešetci i zbog toga ne mogu očvrsnuti toplinskom obradom. Očvrsnuće je moguće samo postupcima hladne deformacije kao što su izvlačenje, savijanje, valjanje, itd. Za razliku od feritnih i martenzitnih čelika ovi materijali nisu feromagnetični. Najbolja svojstva austenitni nehrđajući čelici pokazuju ako su gašeni s temperature od 1000 do 1100 °C, čime se postiže homogenost austenitne strukture. Imaju široko područje uporabe, a najviše se primjenjuju u farmaceutskoj industriji (uređaji, posude, postrojenja, spremnici, reaktori, cjevovodi, crpke, armature, instrumenti, itd.). Neki od predstavnika te grupe čelika, koji će u daljnjem tekstu biti posebno obrađeni, imaju odobrenje i preporučuju se za korištenje u farmaceutskoj industriji (cGMP).



Slika 4. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [7]

2.4. Austenitno-feritni (duplex) čelici

Struktura duplex čelika je dvofazna i sastoji se otprilike od 40 do 60 % ferita, a ostatak je austenit (Slika 5.). Glavni legirni elementi su krom (18-27 %), nikal (5-8 %) i molibden (1-4 %). Ovi čelici pokazali su povećanu otpornost prema napetosnoj koroziji i utjecaju klorida te imaju bolju otpornost na opću i rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike. Postojanost na napetosnu koroziju u okolišu klorida glavni je razlog uvođenja duplex čelika u tehničku primjenu. Postojanost duplex čelika na interkristalnu koroziju tim je viša što u čeliku ima više ferita. Kako je Cr otopljen u feritu, a C u austenitu, teže će se stvoriti Cr_{23}O_3 nego u austenitnom čeliku i to će se ponajprije stvoriti na granicama ferit/austenit, pa će mreža nastalih karbida biti isprekidana, a napredovanje korozije duž granice sporije nego u austenitnim čelicima. Čvrstoća ovih čelika je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika. Dobra zavarljivost i mehanička svojstva omogućuju tim čelicima široku primjenu. Najčešće se koriste u industriji nafte i plina (crpke, destilatori, desalinizatori, lopatice miješalica, ventili, itd.), petrokemijskoj industriji i kemijsko-procesnoj industriji (alati za ekstruziju PVC-a, proizvodnja masnih kiselina), industriji papira, te u transportu (cisterne za jestiva ulja, voćne sokove, itd.) [3].



Slika 5. Mikrostruktura nehrđajućeg duplex čelika [8]

3. NEHRĐAJUĆI ČELICI NAJČEŠĆE KORIŠTENI U FARMACEUTSKOJ INDUSTRIJI

U farmaceutskoj industriji se uglavnom primjenjuju austenitni nehrđajući čelici, koji ujedno predstavljaju oko 70 % svjetske proizvodnje nehrđajućih čelika. Austenitni čelici se primjenjuju zbog dobre korozijske postojanosti, dobre oblikovljivosti, dobre zavarljivosti i dobre otpornosti na trošenje.

U ovom poglavlju navedeni su i opisani predstavnici skupine koji se najčešće koriste u farmaceutskoj industriji.

Za sve čelike navedene su oznake prema hrvatskoj normi (HRN), numerička oznaka prema njemačkom standardu (DIN), te oznaka prema američkom standardu (AISI).

3.1. Austenitni nehrđajući čelik X5CrNi18-10 (W.Nr. 1.4301, AISI 304)

Kemijski sastav: (< 0,07 % C, < 1 % Si, < 2,00 % Mn, < 0,045 % P, < 0,030 % S, 17 - 20 % Cr, 8,5 – 10 % Ni)

Ovaj čelik se koristi do maksimalno 300 °C, ima dobru zavarljivost svim postupcima, te dobru sposobnost plastične obrade. Moguće ga je polirati na visoki sjaj. Otporan je na djelovanje slabih organskih i anorganskih kiselina, vodu, vodenu paru, te vlažan zrak. U farmaceutskoj industriji se ne koristi kao kontaktni materijal, jer nema (cGMP) preporuku za korištenje u kontaktu s ljekovitim pripravcima. Koristi se za vanjske plašteve tlačnih posuda, postolja, okvire, noge spremnika i sl.. Široku primjenu nalazi u prehrambenoj industriji, gdje se koristi kao kontaktni materijal u proizvodnji pića, mlijeka, alkoholnih pića, itd., te za izradu sanitarija i kuhinjskog posuđa [3]. Slika 6. prikazuje sustav za automatsko samočišćenje (CIP - Clean-in-place), namijenjen za farmaceutsku industriju. Dok se za izradu kontaktnih dijelova spremnika i cjevovoda koriste kvalitetniji čelici, okvir sustava, noge spremnika, elektro-ormar i kućište upravljačke jedinice izrađeni su od čelika X5CrNi18-10.



Slika 6. Sustav za automatsko samočišćenje (CIP), nosiva konstrukcija i ormari izrađeni od čelika X5CrNi18-10 [9]

3.2. Austenitni nehrđajući čelik sa sniženim sadržajem ugljika X2CrNi19-11 (W.Nr. 1.4306, AISI 304L)

Kemijski sastav: ($< 0,03$ % C, $< 1,00$ % Si, < 2 % Mn, $< 0,045$ % P, $< 0,03$ % S, 16,5 -18,5 % Cr, 10,5 - 13,5 % Ni, 0,12 - 0,2 % N)

Ovaj austenitni čelik ima sniženi udio ugljika, zbog čega ima veću otpornost na interkristalnu koroziju. Posjeduje dobru zavarljivost kod svih električnih postupaka. Primjenjuje se za rad do 350 °C. Karakteriziraju ga relativno slaba mehanička svojstva. Ima najnižu tvrdoću, čvrstoću, te granicu razvlačenja među austenitnim Cr-Ni čelicima. Zbog navedenih karakteristika, ovaj je čelik izrazito pogodan za postupke hladnog oblikovanja. Primjenu u proizvodnji nalazi slično kao i X5CrNi18-10, ali se zbog bolje hladne oblikovljivosti najčešće koristi za izradu kuhinjskog posuđa dubokim vučenjem.

3.3. Austenitni nehrđajući čelik s molibdenom X5CrNiMo17-12-2 (W.Nr. 1.4401, AISI 316)

Kemijski sastav: (<0,07 % C, < 1 % Si, < 2 % Mn, < 0,045 % P, 0,03 % S, 16,5 - 18,5 % Cr, 2 - 2,5 % Mo, 10,5 - 13,5 % Ni)

Osim kroma i nikla u sastavu ovog austenitnog čelika nalazi se i molibden. Karakterizira ga izrazito visoka otpornost na koroziju, te pogodnost za poliranje na visoki sjaj, a može se primijeniti do 300 °C. Koristi se za izradu cjevovoda i armatura u kemijskoj industriji, te za izradu kirurških i medicinskih instrumenata. Također se koristi i u prehrambenoj industriji u procesima proizvodnje pića kojima se ne smije utjecati na okus.

3.4. Austenitni nehrđajući čelik s molibdenom i sniženim sadržajem ugljika X2CrNiMo17-12-2 (W.Nr. 1.4404, AISI 316L)

Kemijski sastav: (< 0,03 % C, < 1 % Si, < 2 % Mn, <0,045 % P, < 0,03 % S, 16,5-18,5 % Cr, 2 - 2,5 % Mo, 11 -14 % Ni)

Ovo je visoko korozijski postojan čelik. Od čelika X5CrNiMo17-12-2 se razlikuje po sniženom udjelu ugljika, te nešto višem udjelu nikla, što mu osigurava izvrsnu postojanost na interkristalnu koroziju. Koristi se do temperatura od 400 °C. Primjenjuje se u kemijskoj, prehrambenoj te farmaceutskoj industriji. Ovaj čelik se preporučuje u cGMP-u, te europskoj i američkoj farmakopeji. Od njega se izrađuju kontakti cjevovodi, spremnici, crpke, izmjenjivači topline, kućišta filtara, itd. (Slika 7.) [3].



Slika 7. Elementi cjevovoda za farmaceutsku industriju izrađeni od čelika X2CrNiMo17-12-2 [10]

3.5. Austenitni nehrdajući čelik s 3 % molibdena i sniženim sadržajem ugljika X2CrNiMo18-14-3 (W.Nr. 1.4435, AISI 316L)

Kemijski sastav: ($< 0,03$ % C, < 1 % Si, < 2 % Mn, $< 0,045$ % P, $< 0,03$ % S, 16,5 - 18,5 % Cr, 2,5 - 3 % Mo, 12,5 - 15 % Ni)

Povećan sadržaj molibdena (Mo) ovom austenitnom čeliku dodatno povećava otpornost na koroziju. Posebno je smanjena osjetljivost na rupičastu (pitting) koroziju. Zbog niskog sadržaja ugljika (max. 0,03 % C), čelik je nakon zavarivanja kod debljine lima do 6 mm i bez naknadne toplinske obrade, otporan na interkristalnu koroziju. Koristi se do 300 °C. Zavaruje se dobro svim električnim postupcima. Čelik ima vrlo dobru podobnost poliranja. Osobito se dobro oblikuje dubokim izvlačenjem, obrezivanjem oštih rubova, valjanjem itd. Kod rezanja se zbog tendencije prema hladnom očvršćivanju, uvijek mora raditi s oštro brušenim alatima od brzoreznog čelika ili tvrdog metala. Taj se čelik koristi za ugradbene dijelove, uređaje u kemijskoj industriji s visokim kemijskim zahtjevima, posebice kod primjene medija sa sadržajem halogenida i neoksidirajućih kiselina, te tamo gdje kvaliteta s nižim sadržajem molibdena više nije dovoljna. Prvenstveno područje primjene je farmaceutska industrija. Od toga materijala izrađuju se cjevovodi za pročišćenu vodu, visoko pročišćenu vodu, vodu za injekcije, za distribuciju dušika i stlačenog zraka, tj. medija koji je u direktnom kontaktu s farmaceutskim proizvodima. Ovaj čelik također posjeduje cGMP preporuke, te preporuke europske i američke farmakopeje [3]. Na slici 8. prikazano je tijelo membranskog ventila izrađeno od čelika X2CrNiMo18-14-3, a na slici 9. dio sustava za proizvodnju farmaceutskih preparata gdje se kao dodirni materijal koristi isti čelik.



Slika 8. Tijelo membranskog ventila izrađeno od čelika X2CrNiMo18-14-3 [11]



Slika 9. Dio sustava za proizvodnju farmaceutskih preparata, dodirni materijal X2CrNiMo18-14-3 [12]

3.6. Austenitni nehrđajući čelik stabiliziran titanom X6CrNiMo17-12-2 (W.Nr. 1.4571, AISI 316Ti)

Kemijski sastav: ($< 0,1\% \text{ C}$, $< 1\% \text{ Si}$, $< 2\% \text{ Mn}$, $< 0,045\% \text{ P}$, $< 0,03\% \text{ S}$, $16,5 - 18,5\% \text{ Cr}$, $2 - 2,5\% \text{ Mo}$, $10,5 - 13,5\% \text{ Ni}$, $\text{Ti} > 5 \times \% \text{ C}$)

Ovaj austenitni nehrđajući čelik stabiliziran je titanom, visoko je otporan na kiseline, a temperatura uporabe je do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stabiliziranje titanom omogućuje zavarivanje većih debljina bez naknadne toplinske obrade. Dobro je zavarljiv svim električnim postupcima. Zbog dodatka titana nije moguće postići visoki sjaj poliranjem. Može se dobro oblikovati postupcima hladnog oblikovanja. Ima višu granicu razvlačenja, pa je pogodan za konstrukcije s većim mehaničkim opterećenjima. Primjenjuje se u farmaceutskoj, kemijskoj i tekstilnoj industriji [3].

3.7. Austenitni nehrđajući čelik s visokim udjelom nikla i sniženim sadržajem ugljika X2NiCrMoCu 25-20-5 (W.Nr. 1.4539, AISI 904L)

Kemijski sastav: ($< 0,02$ % C, < 1 % Si, < 2 % Mn, $< 0,045$ % P, $< 0,035$ % S, 19 - 23 % Cr, 23 - 28 % Ni, 4 - 5 % Mo, 1 - 2 % Cu)

Ovo je visoko kemijski postojan čelik. Upotrebljava se tamo gdje ostali austenitni Cr-Ni čelici ne mogu zadovoljiti zahtjeve. Znatno je skuplji od ostalih austenitnih čelika, poglavito zbog velikog udjela nikla. Koristi se u farmaceutskoj i kemijskoj industriji [3].

4. KOROZIJSKA POSTOJANOST MATERIJALA

Korozijaska postojanost je sposobnost materijala da se suprotstavi korozijaskom djelovanju medija, usporavanjem ili potpunim sprečavanjem njegova djelovanja. Korozija može biti kemijska ili elektrokemijska, a može se odvijati između različitih metala i njihovih legura, odnosno međudjelovanjem metala i njihovih legura s različitim medijima. Korozijaska postojanost može se utvrditi na nekoliko različitih načina: promjenom mase uzorka, volumenom izlučenog vodika, smanjenjem debljine uzorka, promjenom mehaničkih, odnosno fizikalnih svojstava, intenzivnošću strukturnih promjena i sl. Korozijaska postojanost čelika se nastoji postići legiranjem s određenim legirajućim elementima, koji služe za usporavanje razarajućih reakcija na površini čelika. Brzina i mehanizam korozije uvelike ovise o vanjskim čimbenicima, kao što su: temperatura, naprezanja, tlak medija, brzina protoka medija, intenzitet trenja, erozija, kavitacija, promjena sastava medija, promjena pH i sl. Uz navedene vanjske čimbenike, na korozijasku postojanost utječu i unutarnji čimbenici: prisutnost nečistoća i uključaka, anizotropija, nekompaktnost i neujednačeni kemijski sastav površinskih slojeva čelika [3]. Na slici je prikazana korozija cjevovoda od nehrđajućeg čelika na off-shore platformi.



Slika 10. Korozija cjevovoda od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 na off-shore platformi [13]

4.1. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

Nehrđajuće čelike, kako im sam naziv kaže, karakterizira povišena korozijska postojanost u medijima kao što su: voda, vodene pare, sokovi biološkog podrijetla, vlažan zrak, itd. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika temelji se na efektu pasivacije površinskih slojeva čelika. Čelik je otporniji na korozijsko djelovanje što mu je širi interval potencijala pasivacije. Da bi čelik bio nehrđajući, nastoji ga se uvijek držati u pasivnom stanju. Pasivnost površine čelika podrazumijeva postojanje vrlo tankog zaštitnog sloja metalnog oksida (Cr_2O_3), koji u određenim okolnostima može postati nestabilan (rezanje, zavarivanje, brušenje, poliranje, tretiranje otopinom HCl-a u vodi, itd.). Nestabilnost zaštitnog sloja uzrokuje depasivaciju površine, koja može biti opća ili lokalna. Za nehrđajuće čelike, izrazito je opasna lokalna depasivacija, koja dovodi čelik u aktivno- pasivno stanje. Korozijski proces se na aktivnom području odvija velikom brzinom, nekoliko puta većom nego kod ugljičnih čelika. Kod nehrđajućih čelika mogući su i neki posebni korozijski procesi, koji se događaju u sustavima za vodu i uređajima farmaceutske, prehrambene i kemijske industrije. Opasnost takvih procesa proizlazi iz činjenice da nisu uočljivi. Mjestimice se na površini čelika pojavljuje lokalna korozija, koja prodire prema unutrašnjosti presjeka. Međutim, u nekim slučajevima se korozija počinje širiti iz unutrašnjosti presjeka, pa iz tog razloga nije vidljiva dok se ne proširi do površinskih slojeva.

Do potpune depasivacije površine nehrđajućeg čelika može doći jedino zbog tretiranja površine otopinom solne kiseline ili fluorida. Fluoridi se koriste za obloge elektroda prilikom REL zavarivanja, kao dodatak za uklanjanje krom oksida, stoga je nakon takvog postupka zavarivanja potrebno detaljno ukloniti ostatke troske s površine zavara. Ukoliko se površina čelika tretira otopinom fluorida ili HCl-a, čelik se izlaže općoj koroziji po cijeloj površini, te se ponaša kao obični ugljični čelik. Osim kroma pasivizirajući su metali: aluminij, nikal, titan, volfram i molibden. Ako se njima legiraju slabo pasivizirajući metali (npr. željezo), nastale će legure biti sklone pasivaciji samo ako se stvorila čvrsta otopina legirajućeg elementa u osnovnom metalu (mješanci željeza i legirajućeg elementa). Ipak u tom je smislu najdjelotvorniji krom.

Valja napomenuti da je pri označavanju cjevovoda od nehrđajućih čelika bitno paziti da se ne koriste premazi ili flomasteri koji sadrže halogene elemente poput klora i fluora, kao ni sumpor, jer korozijski procesi najčešće započinju ispod takvih premaza [3][14].

4.2. Vrste lokalne korozije

Lokalna korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika svojom iznenadnom pojavom vrlo često dovode do zastoja ili prestanka rada postrojenja ili njihovih, najčešće, vitalnih dijelova [15].

Najčešći oblici korozijskog razaranja nehrđajućih čelika su sljedeći:

- rupičasta korozija (eng. pitting),
- kontaktna korozija,
- interkristalna korozija,
- napetosna korozija,
- selektivna korozija,
- korozija u procjepu,
- mikrobiološki poticana korozija
- i ružing (eng. rouging), za farmaceutsku industriju najbitniji proces korozije.

Lokalna korozijska oštećenja na površini nehrđajućih materijala, najčešće su posljedica nedovoljne tehnološke discipline prilikom izrade konstrukcije ili nepoznavanja karakteristika ovih materijala, odnosno eksploatacijskih uvjeta [16]. Uzroci nastanka lokalnih korozijskih oštećenja, koja nerijetko dovode do velikih havarija, nalaze se u činjenici da ova skupina konstrukcijskih materijala temelji svoje svojstvo korozijske postojanosti na spontano formiranom pasivnom, homogenom filmu kromovih oksida debljine svega nekoliko nanometara. Svaka nehomogenost i oštećenje pasivnog filma u nekoj agresivnoj sredini, koja je ponekad "samo" gradska ili primorska atmosfera, može dovesti do nastanka korozijskih oštećenja [14].

4.2.1. Rupičasta korozija (eng. Pitting)

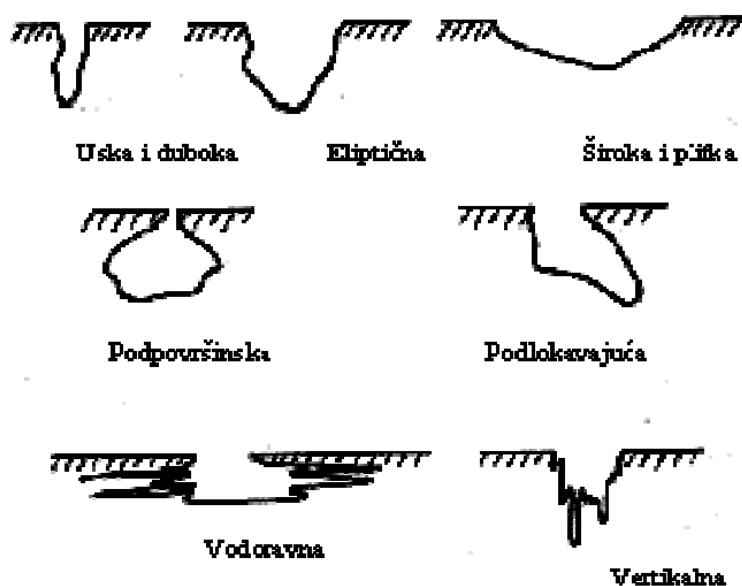
Vrsta korozije kod koje nastaju jamičasta ili rupičasta oštećenja, tj. šupljine koje se protežu od površine u metal. Ne nastaje po cijeloj površini, nego na nepredvidivim lokalitetima. Iako mehanizam toga korozijskog oblika nije potpuno razjašnjen, može se pretpostaviti da se na većem ili manjem broju mjesta na pasivnoj površini javlja prodor (mehanički), zbog čega ta mjesta postaju aktivna i manje plemenita negoli ostali dio pasivne površine nehrđajućeg čelika. Oštećenja rupičastom korozijom imaju oblik ovalnih jamica. Dubina je ista ili veća od

širine otvora jamice. Nužan uvjet za pojavu tog oblika korozije je prisutnost klorovih, bromovih ili jodovih iona. Rupičasta korozija predstavlja jedan od najopasnijih oblika korozije, jer ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, te relativno teško otkriti.

Uvjeti nastanka rupičaste korozije su [14]:

- postojanje oksidnog filma na površini metala – materijal je s termodinamičkog stajališta u pasivnom stanju;
- prisutnost agresivnih iona u otopini – najuobičajenije vrste su Cl^- i SO_4^{2-} , a puno manjoj mjeri ioni Br^- , I^- i perkloratni ioni (ClO_4^-);
- potencijal mora prijeći (premda samo na trenutak i lokalno) kritičnu vrijednost E_{pit} – kritični pitting potencijal ili potencijal inicijacije rupičaste korozije;
- vanjska ili unutrašnja pokretačka sila moraju biti prisutne.

Ocjena stanja površine se provodi proučavanjem gustoće rupica, veličine rupica i dubine rupica. Rupice koje nastaju na površini obično su skrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite metal podloge od korozije. Zato rupičasta korozija obično ostaje neotkrivena sve dok ne dođe do perforacije stijenke. Većina korozijskih oštećenja nehrđajućeg čelika nastaje u neutralnim do kiselim otopinama koje sadrže kloridne ione [14]. Na slici 11. su prikazani pojavni oblici jamica. Slika 12. prikazuje jamičastu koroziju na segmentu cjevovoda od nehrđajućeg čelika na off - shore platformi.



Slika 11. Oblici jamica kod jamičaste korozije [14]



Slika 12. Rupičasta korozija cijevi od nehrđajućeg čelika [13]

Ocjena stanja površine u odnosu na jednoliku koroziju mjeri se faktorom rupičaste korozije *PF*. Uzrok povećanoj sklonosti nehrđajućeg čelika prema rupičastoj koroziji svakako je dijelom u zavarivanju. Područje toplinskih nijansi, tj. površina nehrđajućeg čelika s tankom prevlakom termičkih oksida osobito je sklona rupičastoj koroziji. Uklanjanjem termičkih oksida s površine nehrđajućeg čelika smanjuje se gustoća rupica i udio površine zahvaćene rupičastom korozijom, pri čemu se, međutim, u načelu ne smanjuje dubina rupica, koja je mjerodavna za trajnost tankostjenih konstrukcija [17]. Opasnost od jamičaste korozije smanjuje se provedbom pasivacije otopinom dušične kiseline. Hrapavost površine koja je u direktnom kontaktu s proizvodom vrlo je utjecajna. Glatke površine se lakše čiste od hrapavih, stoga se sve kontaktne površine obavezno poliraju za potrebe farmaceutske industrije.

Rupičasta korozija nehrđajućih čelika odvija se u tri faze [17]:

1. inkubacija, tj. razdoblje u kojem se još ne pojavljuju jamičasta oštećenja
2. inicijacija (nukleacija), tj. razdoblje pojave klica na mjestima defekata pasivnog filma iz kojih se razvijaju jamičasta oštećenja
3. propagacija (rast) jamica koja može biti privremena (metastabilne jamice) ili trajna (stabilne jamice); metastabilne jamice se repasiviraju, a neke od njih se kasnije mogu i reaktivirati.

Mjere zaštite od jamičaste korozije odnose se ili na smanjenje agresivnosti korozijskog okoliša ili povećanje otpornosti materijala. Agresivnost korozijskog okoliša smanjuje se smanjenjem koncentracije klorida, kiselosti i temperature, pojedinačno ili zajedno, dok se povećanje otpornosti materijala bazira na legiranju kromom, niklom, molibdenom i dušikom, te smanjenjem udjela ugljika i sumpora. Moguće rješenje je i upotreba inhibitora, ali se takav

oblik zaštite treba provoditi pažljivo jer smanjena količina inhibitora u određenom dijelu opreme može dovesti do nastanka manjeg broja mnogo dubljih i opasnijih rupica.

4.2.2. Kontaktna korozija

Kontaktna korozije može biti:

- galvanska korozija
- korozija u procjepu.

4.2.2.1. Galvanska korozija

Nastaje kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt, te uz prisutnost elektrolita nastane galvanski članak. Kada nastane galvanski članak, jedan od metala postaje pretežno (ili u cijelosti) anoda i korodira brzinom većom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski članak, a drugi postaje pretežno (ili u cijelosti) katoda i korodira manjom brzinom nego kad nije spojen u galvanski članak. Plemenitiji metal galvanskog članka postat će pretežno (ili u cijelosti) katoda i biti će katodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozijskom okolišu.

Važni čimbenici koji utječu na galvansku koroziju su [14]:

- termodinamički čimbenik - korozijski potencijali metala koji čine galvanski par,
- kinetički čimbenik - anodna polarizacija (neki metali koji su u galvanskom paru anode mogu se pasivirati),
- geometrijski čimbenik - relativne površine jednog i drugog metala koji čine galvanski par (anode i katode).

Na ulogu elektrolita mogu utjecati i slojevi atmosferske vlage i nečistoće prisutne na površini metala. Veliki utjecaj na odvijanje korozivnih procesa ima provodljivost elektrolita, pri čemu je kontaktna korozija intenzivnija ukoliko je provodljivost veća. Pri maloj provodljivosti elektrolita, korozija je ograničena na oblasti metala koje su u kontaktu, dok je pri većoj provodljivosti kontaktna korozija moguća i na većim rastojanjima između različitih metala. Smanjenje sklonosti galvanskoj koroziji postiže se odabirom kombinacije metala koji imaju relativno bliske korozijske potencijale, izolacijom kontakta različitih metala i izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša. Osim kontaktom dvaju materijala galvanska korozija može biti uzrokovana i lutajućim strujama u prisutnosti elektrolita (Slika 13.)



Slika 13. Galvanska korozija uzrokovana lutajućom strujom iz električne žice u blizini cijevi od nehrđajućeg čelika [20]

4.2.2.2. Korozija u procjepu

Korozija u procjepu (eng. Crevice corrosion) razvija se u mnogim medijima, iako je najintenzivnija u medijima koji sadrže kloride. Javlja se u blizini pukotina, procjepa ili malog razmaka među površinama. Uzrokuju je koncentracijski korozijski članci. U procjepu se dugotrajno zadržava agresivni medij, što pogoduje nastanku ovog tipa korozije. Faktori koji mogu utjecati na koroziju u procjepu su: smanjena koncentracija vodikovih iona u zazoru, nedostatak kisika, te nedostatak anodnih inhibitora u zazoru. Korozija u procjepu manje je intenzivna ako elektrolit struji, nego ako miruje. Slična je rupičastoj koroziji, razlikuje se u tome što umjesto rupica ima procjepe.

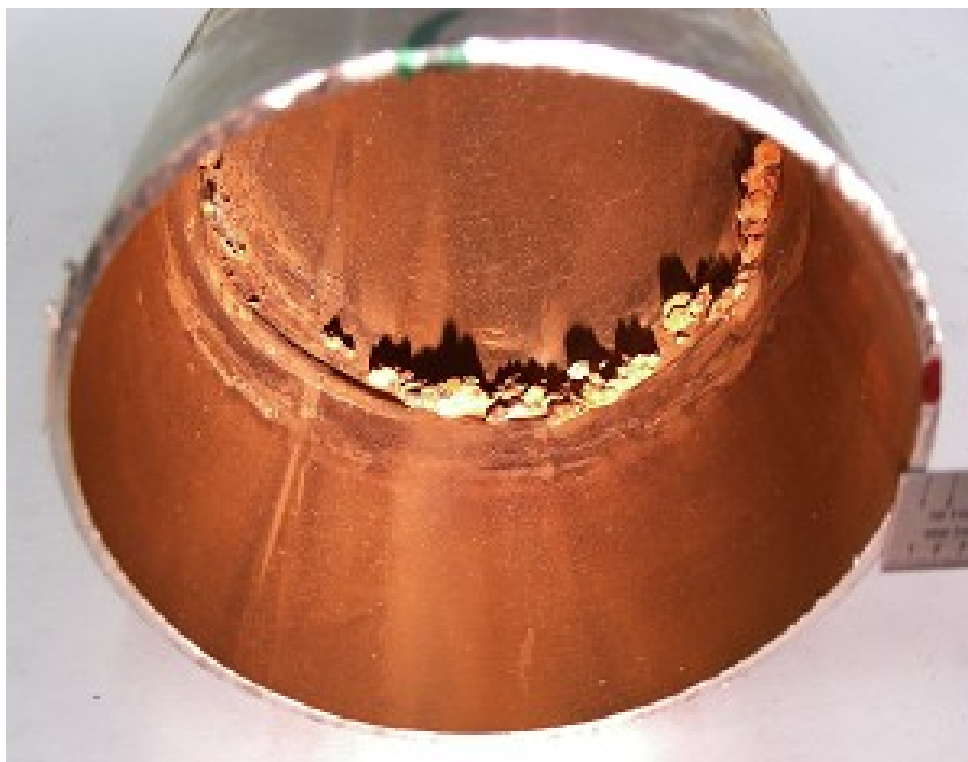
Koroziju u procjepu vrlo je često moguće izbjeći odgovarajućim projektnim rješenjima i tehnološkom disciplinom, bez potrebe da se mijenja konstrukcijski materijal, zato što je ovaj oblik korozije izrazito povezan s oblikovanjem konstrukcije i tehnologijom izrade. Korozija u procjepu javlja se i ispod naslaga, nečistoća, na mjestima gdje se dugotrajno zadržava agresivni medij, odnosno tamo gdje je lošim konstrukcijskim rješenjima to omogućeno. Na slici 14. je primjer iz farmaceutske industrije gdje je prirubnica u kontaktu sa slanom otopinom.



Slika 14. Posljedice korozije u procjepu na aseptičnoj prirubnici za farmaceutsku industriju [18]

4.2.3. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološki poticana korozija uzrokovana je nakupljanjem i razmnožavanjem mikroorganizama, aerobnih ili anaerobnih, na površini nehrđajućeg čelika. Površina čelika napadnuta nakupinama mikroorganizama izgleda slično površini napadnutoj hrđom, zbog toga što nakupine mikroorganizama sadržavaju hidrokside i hidratirane okside trovalentnog željeza, te manganova oksida (MnO_2). Kod mikrobiološke korozije moguće su iznenadne pojave izrazitih korozijskih oštećenja, a javljaju se u gotovo neutralnim vodama, pri sobnoj temperaturi, odnosno u uvjetima u kojima se proces korozije odvija pri malim brzinama. Na slici 15. prikazan je primjer mikrobiološki potaknute korozije na unutarnjoj stjenki cijevi od nehrđajućeg čelika kroz koju je protjecala pitka voda.



Slika 15. Mikrobiološki poticana korozija u području zavora na unutarnjoj stjenki cijevi od nehrđajućeg čelika [18]

Mehanizam mikrobiološki poticane korozije je istovjetan mehanizmu jamičaste korozije, a do razvoja korozije dolazi zbog nedostatka kisika ispod nakupina mikroorganizama, što onemogućuje održavanje kompaktnog oksidnog filma na površini čelika [3]. Mehanizam početnog stadija mikrobiološki izazvane korozije može se opisati idućim fazama [19]:

- privlačenje i kolonizacija željeznih i želježno/manganskih bakterija u području zavarenog spoja
- mikrobiološko koncentriranje željeznih i manganskih produkata – u prvom redu klorida, obzirom da je klorid dominantan anion u vodi.
- mikrobiološka oksidacija u odgovarajuće Fe - i Mn - kloride, koji su pojedinačno ili u kombinaciji izuzetno korozivni spram austenitnog Cr-Ni čelika.
- razaranje zaštitnog oksidnog filma na površini koji je već ionako oslabljen manjkom kisika ispod naslage.

Čelik je moguće zaštititi od mikrobiološke korozije sprečavanjem mikrobiološkog nakupljanja (bio-filma) na površini, a pri tome se koriste sljedeće metode zaštite:

- termička sterilizacija medija
- izlaganje medija ultraljubičastom zračenju
- tretiranje medija ozonom (O_3)
- ultrafiltracija (membranska filtracija medija)
- reverzna osmoza
- katodna zaštita
- smanjenje hrapavosti površine nehrđajućeg čelika mehaničkom, kemijskom ili elektrokemijskom obradom
- izbjegavanje stagnacije medija u odnosu na površinu čelika
- čišćenje površine od bio - filma i toplinskih nijansi

Mikrobiološki poticana korozija se pojavljuje u farmaceutskoj industriji, međutim ukoliko se pri projektiranju pridržava preporuka dobre proizvođačke prakse, takve pojave su rijetke. Bitno je napomenuti da je svaki sustav koji dolazi u kontakt s radnim medijem potrebno neposredno prije pokretanja isprati, a u slučaju potpunog zaustavljanja potpuno isprazniti, kako bi se spriječila stagnacija medija unutar sustava [3].

4.2.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija razara materijal na granicama zrna, počevši od površine, te se širi u dubinu materijala. Ovakva korozija uzrokuje izrazitu degradaciju mehaničkih svojstava materijala. Interkristalna korozija napada austenitne i feritne čelike, dok su martenzitni čelici u potpunosti otporni. Bifazne strukture (austenitno – feritne s višim udjelima ferita), otpornije su nego monofazne strukture austenita odnosno ferita [3].

Austenitni Cr-Ni nehrđajući čelici postaju skloni interkristalnoj koroziji ako je:

- udio ugljika previsok, a brzina ohlađivanja preniska, tako da su se mogli stvoriti i izlučiti štetni karbidi;
- inače korektno gašeni čelik ponovno ugrijan u kritično temperaturno područje 550 – 850 °C i tamo dulje držan;

- prisutna kisela otopina kao npr. dušična kiselina, solna kiselina, fluorovodična kiselina, mliječna kiselina i razrijeđena otopina sumporne kiseline ili pak smjesa različitih kiselina.

Krom je izraziti karbidotvorac, pa tako sporim hlađenjem, ili zagrijavanjem i zadržavanjem nehrđajućih čelika u temperaturnom intervalu od 550 °C do 850 °C dolazi stvaranja karbida (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) na granicama primarnih zrna. Budući da su kromovi karbidi stabilniji od željezovih, veliki udio kroma se veže u karbide, što smanjuje udio kroma unutar zrna. Ukoliko udio kroma unutar zrna padne ispod 11,7 %, čelik gubi nehrđajuća svojstva, tj. prelazi u senzibilizirano stanje. Ako je takav čelik tijekom eksploatacije izložen djelovanju agresivnog medija, pojavljuje se interkristalna korozija (Slika 16.). Takva korozija se smatra najopasnijom, jer nema vidljivih tragova na površini, budući da se širi u dubinu čelika.



Slika 16. Interkristalna korozija koljena od čelika X5CrNi18-10 nakon nepravilne toplinske obrade [20]

Kako bi se smanjila mogućnost nastanka interkristalne korozije, austenitni nehrđajući čelici se obično legiraju molibdenom. Molibden ima pozitivan utjecaj na Cr – Ni čelike jer dopušta da čelik i uz nešto viši udio ugljika bude otporan na djelovanje interkristalne korozije. Osim legiranja s molibdenom, sklon interkristalnoj koroziji se smanjuje primjenom čelika s vrlo

malim postotkom ugljika (0,01 do 0,04 %), čime se onemogućuje izlučivanje kromovih karbida, čak niti pri dužem držanju u kritičnom temperaturnom području. Ostali mehanizmi prevencije interkristalne korozije su: povišenje udjela kroma, stabiliziranje titanom ili niobijem, te stabilizirajuće žarenje, odnosno gašenje. Senzibilizirani nehrđajući čelik interkristalno korodira u većini kiselih otopina i u neutralnim otopinama s aktivatorom (uobičajeno s Cl^-), npr. u morskoj vodi. Brzini razaranja osobito pogoduje visoka temperatura. Intenzivna senzibilizacija nehrđajućih čelika javlja se prilikom zavarivanja, pa treba biti oprezan kod izvođenja tog postupka. Ukoliko se zavareni spoj nalazi u korozivnom elektrolitu, u zoni utjecaja topline dolazi do brzog prodora interkristalnog razaranja u dubinu. Zbog toga svakako treba izbjegavati preveliki unos topline tijekom zavarivanja, ali i nepotrebnu toplinsku obradu. Interkristalnu koroziju je moguće prepoznati po gubitku zvonkog metalnog zvuka prilikom udarca drvenim batom o površinu čelika [3].

4.2.5. Napetosna korozija

U nekim elektrolitima, osobito pri povišenim temperaturama u prisutnosti kisika ili drugih oksidansa, obično se uz vlažna naprezanja (uglavnom zaostala), odnosno napetosti, pojavljuje napetosna korozija nerđajućih čelika (Slika 17.). Ona vrlo često počinje pitingom, pri čemu najprije nastaju sitna klinasta žarišta pitinga. Nakon toga se na dnu nekih žarišta pojavljuju vlasaste pukotine koje se brzo proširuju i prodiru u materijal, a zatim se međusobno povezuju sve dok ne dođe do krhkog loma [21]. Na slici 17. prikazane su pukotine izazvane napetosnom korozijom na spremniku od čelika X5CrNi18-10. Napetosna korozija je uzrokovana kombinacijom zaostalih naprezanja i malo povišene temperature (70 °C).



Slika 17. Pukotine izazvane napetosnom korozijom [20]

Tijek procesa napetosne korozije može se prikazati nizom [3]:

- Inkubacija,
- inicijacija pukotina,
- propagacija pukotina,
- lom.

Napetosti u nehrđajućim čelicima uzrokuju slabljenje pasivnog filma olakšavajući depasiviranje, i to na mjestima izbijanja defekata rešetke na površinu metala. Budući da se napetosna korozija susreće uglavnom u elektrolitima s visokom koncentracijom iona Cl^- ili OH^- , izgleda da se u spomenutim mjestima ti ioni adsorbiraju depasivirajući metal ili sprečavajući nastajanje pasivnog filma. Karakteristično je za tu vrstu korozije da nastupa gotovo uvijek u medijima koji sami po sebi (bez naprezanja) ne bi djelovali korodirajuće. Napetosna korozija nehrđajućih čelika može se sama inicirati, a kao klice mogu poslužiti žarišta jamičaste ili interkristalne korozije. Uobičajena mjesta pojave napetosne korozije su površine čelika vlažene kloridnim otopinama, hladno deformirana koljena cjevovoda na distribucijskim sustavima, podnice posuda, te područja oko zavarenih spojeva. Često se takva korozija pojavljuje na cjevovodima, isparivačima i sterilizatorima, u lužnatim medijima, otopinama dušično kiselih soli, parnim atmosferama, itd. [3].

4.2.6. Ružing (eng. *Rouging*)

Ta vrsta korozije najčešća je u farmaceutskoj industriji i to na nehrđajućim čelicima u sustavima u kojima se koristi čista para (CS), voda za injekcije (WFI), visoko pročišćena voda (HPW), ali i tamo gdje se ostala oprema (duplikatori, reaktori, sterilizatori, posude, itd.) sterilizira čistom parom. Potrebno je istaknuti da su temperature u tim sustavima povišene i kreću se od 80 do 85 °C kod vode za injekcije, pa do 155 °C za generator čiste pare (CS) sa sustavom distribucije. U hrvatskom jeziku ne postoji izraz za taj oblik korozije, nego se doslovno prevodi kao „ružing“ (engl. *rouging*). Pojava nakupljanja čestica oksida mogla bi zamijeniti već uobičajen i udomaćen naziv za ružing. Treba istaknuti da taj oblik korozije nije posljedica zavarivanja, što mnogi izjednačuju sa spektrom duginih boja u zoni utjecaja topline (ZUT-u) koja se u literaturi naziva „pobojenost“. Nakon čišćenja lica zavarenog spoja i ZUT-a (mehanički, kemijski ili elektrokemijski) pobojenost je trajno uklonjena.

Najčešće se na površini nehrđajućeg čelika koja je u kontaktu s čistom parom može opaziti talog sličan puderu od zagasito crvene pa do crne boje. Taj talog s vremenom sve bolje

prianja na površinu nehrđajućeg čelika. Povišenjem temperature, boja taloga postaje tamnija. Ako se duže ne čisti, talog postaje kompaktan i zapečen na površini, tako da izgleda kao da je sastavni dio nehrđajućeg čelika (Slika 18.). S vremenom će se sve teže skidati s površine. Najbolje je i najjeftinije skidati nakupine oksida mehanički čim se uoče. Ako se to propusti, ostaje na raspolaganju kemijski postupak (Slika 19.). Jednostavnim kemijskim analizama došlo se do rezultata da su glavni uzročnici oksidnog taloga željezni oksidi i to: FeO , Fe_2O_3 i Fe_3O_4 . U talogu se mogu nalaziti željezo, krom, nikal i ostali elementi, koji se nalaze u sastavu nehrđajućeg čelika [3].



Slika 18. Pojava ružinga u obliku crvenog sloja oksida na površini propelera crpke od nehrđajućeg čelika [22]



Slika 19. Propeler crpke sa prethodne slike nakon kemijskog čišćenja površine [22]

Zamjetno je da na elektropoliranim površinama postoji manje čestica oksida negoli na mehanički obrađenim (poliranim) površinama. Jedan od razloga je u tome što elektropolirana površina ima manju hrapavost, pa se čestice teže zadržavaju na takvoj površini, a takve se površine i lakše čiste. Ako s mehanički polirane površine nije ispiranjem potpuno uklonjena agresivna pasta, to može postati izvor nakupljanja čestica oksida. Ovaj oblik korozije inicijalno nastaje u generatoru čiste pare i dalje se širi preko cjevovoda u ostale dijelove sustava. Uvijek treba krenuti od mjesta uočavanja prema početku. Ventili kao i ostala armatura na cjevovodu moraju se dobro pregledati. U sustavu čiste pare najčešće se nalaze nakupine čestica oksida u nijansama od zagasito crvene, sive pa do smeđe boje. Korištenje videoboroskopa jednostavna je i pouzdana metoda. No, zastoj proizvodnje zbog pregleda je nužan kao i sanitizacija cijelog sustava nakon pregleda. Potrebno je čuvati dokumentaciju o snimanju kao dokaz raznim inspekcijama da se sustav održava prema pravilima struke. U praksi je uočena pojava čestica oksida i na sustavima pročišćenih voda koji rade pri temperaturama od 25 °C. Nijanse nakupine oksida svjetlije su što su radne temperature niže. U praksi se pokazalo da se nakupine čestica oksida u toplim sustavima (od 80 do 85 °C) voda za injekcije (WFI) nalaze na sljedećim mjestima:

- u izmjenjivaču topline (grijaču),
- u lijevanom kućištu crpke i na njezinu rotoru,
- u kuglastim raspršivačima koji se nalaze u spremnicima vode za injekcije,
- u "mrtvim" dijelovima (dead legs) gdje nema strujanja i ispiranja,
- u zoni utjecaja topline (ZUT) s obje strane zavarenog spoja,
- u području mehaničkog čišćenja i poliranja koje nije adekvatno očišćeno, isprano i pasivirano,
- u membranskim ventilima.

Jasno je da otpuštanje čestica oksida nastaje na jednom mjestu te da doslovce putuje (migrira) u smjeru protoka. Tamo gdje se primijeti nakupljanje čestica oksida, npr. otvaranjem vrata parnog sterilizatora, vjerojatno se radi o krajnjem odredištu. Moguće je da čestice oksida prijeđu i na dijelove koji se steriliziraju u parnom sterilizatoru. Čista para (CS) koja će služiti kao nosač može okside prenijeti iz generatora čiste pare cjevovodom na dijelove koji se steriliziraju. Interni test sa sterilnom gumenom rukavicom ili bijelim filter-papirom može dokazati nakupljanje čestica oksida. Nakon što se izvade dijelovi iz vlažnog sterilizatora,

sterilnom se gumenom rukavicom obriše površina steriliziranih dijelova. Tragovi čestica metalnih oksida (tamne boje) potvrđuju pojavu te vrste korozije. Taj postupak može poslužiti za brze informacije. Takvih čestica može biti i na staklenim posudama koje su bile sterilizirane (20 minuta na 121 °C). Prisutnost oksida (čestica) u staklenim posudama odagnat će svaku sumnju da potječu od korozije same staklene posude. Vodeni sustavi zatvoreni su u petlje tako da je teže dijagnosticirati gdje je uzrok, a gdje je samo gomilište. U tim sustavima može se instalirati hidrofilni filtar (0,2 ili 0,45 μm) i potpuno otvoriti mjesto uzorkovanja. Ako je proces korozije u tijeku, rezultat će se znati već nakon nekoliko sati. Sve ono što je ostalo na umetku filtra neće se taložiti na površinu nehrđajućeg čelika. Ispitivanja su pokazala da se, nakon taloženja na površini nehrđajućeg čelika, proces te vrste korozije stabilizira, to jest zaustavlja. To se može jednostavno provjeriti, ako se ponovi test s filtrom. Tek nataloženi oksidi mogu se jednostavno ukloniti s površine nehrđajućeg čelika mekom pamučnom tkaninom. Ako tako ne uspije, pokušati okside skinuti pomoću ultrazvučne kupke i deterdženta, što je naročito pogodno za manje dijelove (ventili, instrumenti, priključci i slično). Dobit će se ponovno površina kao da je elektropolirana, a na njoj se neće moći pronaći nikakvi tragovi korozijskog procesa. Uklanjanje već formiranog, čvrstog (zapečenog) sloja oksida, s površine nehrđajućeg čelika najučinkovitije se obavlja kemijski.

Efikasnost ovisi o:

- vrsti kemikalije,
- njezinoj koncentraciji,
- temperaturi,
- intervalu tretmana,
- postupku nanošenja kemikalije (potapanjem, prskanjem, cirkulacijom, itd.).

Kemikalije za uklanjanje nakupina čestica oksida najčešće su:

- fosforna kiselina - treba paziti pri rukovanju, jer je zapaljiva; ne koristi se za svaki nehrđajući čelik; često se rabi i kao sredstvo za čišćenje od pobojenosti i za pasivaciju;
- limunska kiselina - sporo djeluje, ali je sigurna pri rukovanju, ne skida učinkovito kompaktne (zapečene) nakupine oksida;
- oksalna kiselina - vrlo je učinkovita i ima brzo djelovanje; koristi se ako se vrlo teško skidaju zapečeni oksidi; uporablja se za sve vrste nehrđajućih čelika; vrlo pažljivo treba nadzirati trajanje izloženosti kemikaliji, pasivacija se mora obaviti odmah nakon kemijskog uklanjanja zapečenih oksida i ispiranja;

- amonijev citrat - sporo djeluje, ali je pri rukovanju pouzdana kemikalija; nije učinkovita kod skidanja kompaktnih (zapečenih) nakupina oksida.

Najčešće se koriste fosforna i oksalna kiselina. Postupci ili metode (cirkulacija, jednosmjerni protok, prskanje, potapanje, itd.) ovise o veličini, položaju i pristupačnosti površina koje će se kemijski čistiti. Važno je napomenuti da je nakon svakog kemijskog čišćenja potrebno dobro isprati ne samo tretiranu površinu, nego i cijeli sustav. Za to se koristi deionizirana ili pročišćena voda i umjereni konduktometar, te pH metar. Nakon toga uvijek slijedi repasivacija. Kao sredstvo za sprječavanje migracije oksida, od generatora čiste pare cjevovodom do parnih sterilizatora, može se postaviti filtar za paru. Umetci (patrone) nalaze se unutar kućišta od nehrđajućeg čelika, a njihov broj ovisi o potrebnom kapacitetu i finoći pora. Postoje sinterirani (sintered) i plisirani (pleated) umetci. Sinterirani imaju relativno tijesnu strukturu pora - kreću se od 1 do 25 μm , a mogu se uspješno čistiti od zasićenja ultrazvučnom kupkom. Dovoljno je imati dva kompleta umetaka. Dok se jedan ultrazvučno čisti, s drugim se radi. Ipak, jedan dio čestica oksida manjih od 1 μm može proći kroz taj filtar. Sve ono što ostane u umetku neće se nataložiti i zapeći na stjenkama cjevovoda, armature i unutrašnjim stjenkama uređaja. Korištenje filtara za čistu paru u farmaceutskoj industriji nije uobičajeno i nema preporuku. Ipak, dok se ne ustanovi od kuda dolaze čestice oksida, pomaže ugradnja sinter filtra na mjestima uzorkovanja sustava distribucije. Plisirani parni filtar za kulinarsku paru koja dolazi u kontakt s proizvodom ima veličinu pora od 1 do 5 μm .

Izvori toga oblika korozije mogu biti: vanjski, iz samog sustava ili kao posljedica povišene temperature sustava. U sustavu distribucije vode za injekcije, čestice oksida najčešće nastaju od vanjskih izvora, a oni su posljedica erozije i kavitacije (centrifugalna crpka, velike brzine strujanja medija). Te čestice se elektrostatski hvataju za unutrašnju površinu cjevovoda. Kritična mjesta su ventili, brtve, instrumenti, spojevi i slično. U samom sustavu čestice oksida nagomilavaju se ako su površine mehanički polirane, a nije obavljeno kemijsko čišćenje i pasivacija. Ispod nataloženih oksida najčešće se mogu pronaći različiti oblici korozijskih procesa. Ako je površina mehanički polirana, a nije obavljena pasivacija, otpuštanje čestica oksida bit će češće.

Nakupine crnih oksida posljedica su povišenih temperatura u parnom sustavu. Crni oksidi, slični crnom puderu, nakupljaju se na površinu nehrđajućeg čelika.

Bez obzira na to iz kojih se izvora nakupljaju čestice oksida, glavni uzročnik je željezo [3].

5. OBRADA POVRŠINE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Proces zavarivanja ima negativan utjecaj na korozijsku postojanost nehrđajućih čelika, stoga se nakon zavarivanja raznim postupcima obrade nastoji korozijsku postojanost povratiti na zadovoljavajuću razinu. Korozijska oštećenja se kod sustava izrađenih od nehrđajućeg čelika često javljaju upravo zbog neadekvatne obrade površine na zavarenom spoju, odnosno u zoni utjecaja topline (ZUT) [3]. Kako je eksperimentalni dio ovog rada posvećen utjecaju stanja površine nehrđajućeg čelika na njegovu korozijsku postojanost, na idućim stranicama bit će navedene i opisane metode i tehnike obrade površine čelika, u svrhu poboljšanja korozijske postojanosti.

5.1. Metode obrade površine

Kako bi se uklonile moguće nejednolikosti u površini čelika, odnosno strukturne nehomogenosti površine u odnosu na osnovni materijal, pristupa se raznim tehnikama obrade površine čelika, kojima se korozijska postojanost nastoji vratiti u prvobitno stanje. Za farmaceutsku industriju obrada brusnim sredstvima nije prihvatljiva, tj. smatra se pregrubom, jer ostavlja mogućnost zadržavanja i razvoja mikroorganizama u porama površine materijala. Iz tog razloga se mehanička obrada u pravilu kombinira s kemijskom ili elektrokemijskom obradom površine.

5.1.1. Mehanička obrada

Prvi korak procesa vraćanja korozijske postojanosti nehrđajućeg čelika na početnu vrijednost jest mehanička obrada površine. No, prije nego što se pristupi mehaničkoj obradi, potrebno je očistiti površinu koja će se obrađivati od mogućih tragova boje, masnoće i ostalih prljavština. Postupak čišćenja se razlikuje ovisno o veličini dijela koji se čisti, razmjeru onečišćenja površine, te mogućnosti prilaska onečišćenoj površini [3]. Za manja onečišćenja na lako dostupnim mjestima koriste se kupke i pamučne tkanine za brisanje. Za čišćenje velikih površina, poput unutrašnjosti spremnika ili sterilizatora koriste se vodeni mlazovi pod visokim tlakovima, dok se za uklanjanje tvrdokornih onečišćenja koriste različiti deterdženti i para. Nakon što se očišćena površina potpuno osuši, može se pristupiti mehaničkoj obradi površine. Mehanička obrada se koristi za uklanjanje pogrešaka nastalih zavarivanjem,

uklanjanje nadvišenja zavara do razine osnovnog materijala, uklanjanje pobojenosti materijala u zoni utjecaja topline, itd.

U postupke mehaničke obrade ubrajaju se [23]:

1. Brušenje

U većini slučajeva ovo je jedina pogodna metoda za uklanjanje pogrešaka u zavarenim spojevima i uklanjanje dubokih ogrebotina. Najčešće se upotrebljava brušenje kružnom brusnom pločom, a pritom se treba obratiti pažnja na sljedeće:

- brusni alat koristiti samo za obradu nehrđajućih čelika,
- izbjegavati pregrube brusne ploče
- površine se ne smiju pregrijavati
- treba ukloniti cijelu pogrešku, odnosno oštećenje.

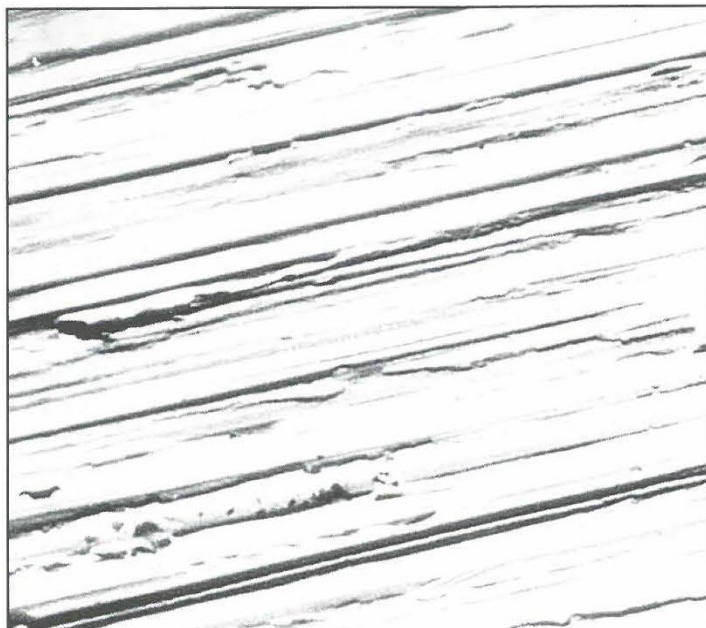
2. Obrada mlazom

Kao abraziv najčešće se upotrebljavaju zrnca pijeska ili staklene kuglice. Prikladno za uklanjanje oksida nastalih pri povišenim temperaturama, kao i željeznih onečišćenja. Treba obratiti pažnju da abraziv bude potpuno čist, odnosno da ranije nije korišten za obradu nelegiranih ili niskolegiranih čelika. Primjenom ovog postupka dodatno nastaju tlačna naprezanja na površini koja pozitivno utječu na otpornost napetosnoj koroziji i umoru materijala.

3. Četkanje

Pomoću četki sa žicama od nehrđajućih čelika ili polimera efikasno se uklanjaju pobojenosti. S obzirom da četkanje malo utječe na stanje površine metala, ne predstavlja garanciju da je u potpunosti uklonjen kromom osiromašen površinski sloj.

Na slici 20. je prikazan izgled fino brušene površine nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 [3].



Slika 20. Mikrostruktura fino brušene površine nehrđajućeg čelika kvalitete X2CrNiMo17-12-2 [3]

Za mehaničku obradu trebaju se koristiti alati namijenjeni isključivo nehrđajućim čelicima, a nikako se ne smiju koristiti alati i pribor namijenjen za ugljične čelike. Bitno je prilikom obrade paziti da se ne unosi prevelika toplina, koja bi mogla uzrokovati strukturne promjene u materijalu i naknadno pogodovati razvoju jamičaste ili napetosne korozije. Na slici 21. su prikazani neki od alata koji se koriste za mehaničku obradu površine nehrđajućih čelika.



Slika 21. Različite izvedbe brusnih alata i pribora [24]

Mehanička obrada koristi se u farmaceutskoj industriji kao predobrada za naknadnu kemijsku ili elektrokemijsku obradu, a ograničava se na područje zavora i oko zavora (ZUT).

5.1.2. *Kemijska obrada*

Kemijska obrada je temeljena na obradi nehomogenih površinskih slojeva u kontroliranim uvjetima, te uspostavi zaštitnog pasivnog filma. Pritom se najčešće koriste sredstva za nagrizanje koja sadržavaju dušičnu kiselinu (koncentracije 3 do 25 %) i fluorovodičnu kiselinu (koncentracije 0,5 do 8 %). Navedene kemikalije uzrokuju kontroliranu koroziju u površinskom sloju, odnoseći pritom korozijski nepostojana područja, npr. slobodno željezo i kromom osiromašene zone. Koncentracija kiselina, temperatura i vrijeme tretiranja ovise o vrsti nehrđajućeg čelika, hrapavosti površine i debljini oksidnog sloja. Što je čelik više legiran, dulja su vremena nagrizanja, a obično se kreću u intervalu od 15 do 60 minuta, pri temperaturama od 20 do 60 °C.

Moguća je primjena različitih metoda nagrizanja) [24]:

- premazivanjem kiselim pastama,
- naštrcavanjem ili
- uranjanjem u kupki.

Za kemijsku obradu zavora i uklanjanje pobojenosti u zoni utjecaja topline najčešće se koristi tehnika nanošenja sredstva za nagrizanje kistom. Sredstva za nagrizanje se obično kupuju gotova, u obliku paste, koju je nužno držati na tretiranoj površini određeno vrijeme, sukladno uputama proizvođača.

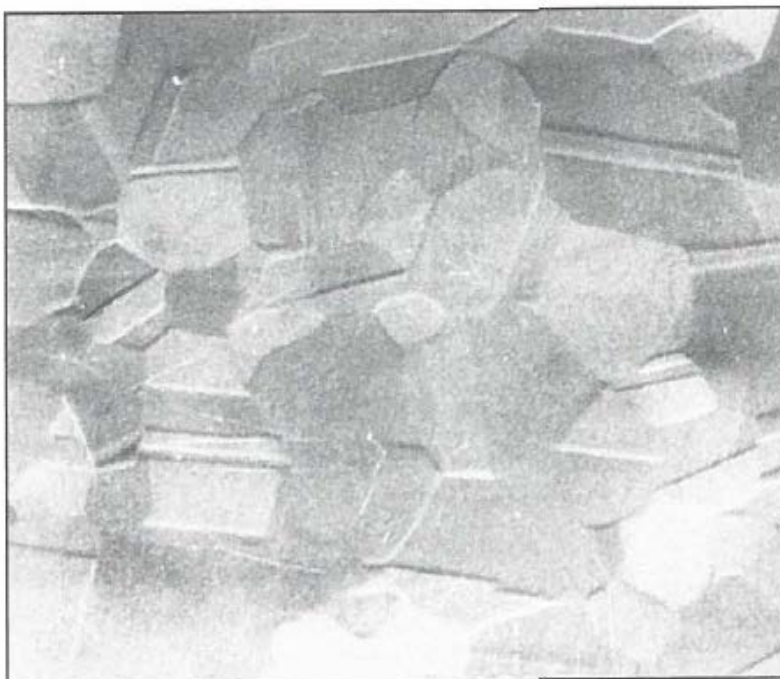
Kako bi kemijska obrada bila uspješna važni su slijedeći čimbenici [24]:

- površina – mora biti bez organskih onečišćenja,
- temperatura – učinak temperatura vrlo se povećava sa povišenjem temperature,
- sastav i koncentracija smjese kiselina,
- sastav i mikrostruktura materijala – visokolegirani i korozijski postojani materijali zahtijevaju agresivnije,
- vrsta i debljina oksidnog sloja,
- svojstva površine – gruba površina teže se obrađuje kemijskom obradom od glatke.

Tretiranu površinu je nakon kemijske obrade potrebno isprati deioniziranom ili pročišćenom vodom. Pritom treba koristiti umjereni pH metar i konduktometar, a površinu treba ispirati sve dok se vrijednosti korištene vode za ispiranje ne izjednače s vrijednostima na ulazu. Pitku vodu nije poželjno koristiti zbog toga što sadrži klor, a uz to, ukoliko je tvrda može uzrokovati formiranje tankog sloja kamenca, koji otežava nastavak daljnjeg tretiranja površine [3].

5.1.3. Elektrokemijska obrada

Elektrokemijskom obradom postiže se optimalna korozijska postojanost. Sama tehnika obrade je uglavnom slična kemijskoj obradi. Glavna razlika je u tome što se koristi prijenosni električni uređaj koji ima mogućnost rada na izmjeničnu i istosmjernu električnu struju. Ako se koristi izmjenična struja, s površine čelika se otapaju u prvom redu debeli oksidi. Ako se uređaj prebaci na istosmjerni način rada, može se tretirana površina dovesti do visokog sjaja (elektropoliranje). Elektropoliranjem je moguće postići iznimno male hrapavosti površine, čak do $Ra < 0,02 \mu\text{m}$. Elektropoliranje u kupkama podrazumijeva izravnavanje i zaglađivanje površine čelika [3]. Na slici 22. prikazana je mikrostruktura površine nehrđajućeg čelika nakon elektropoliranja.

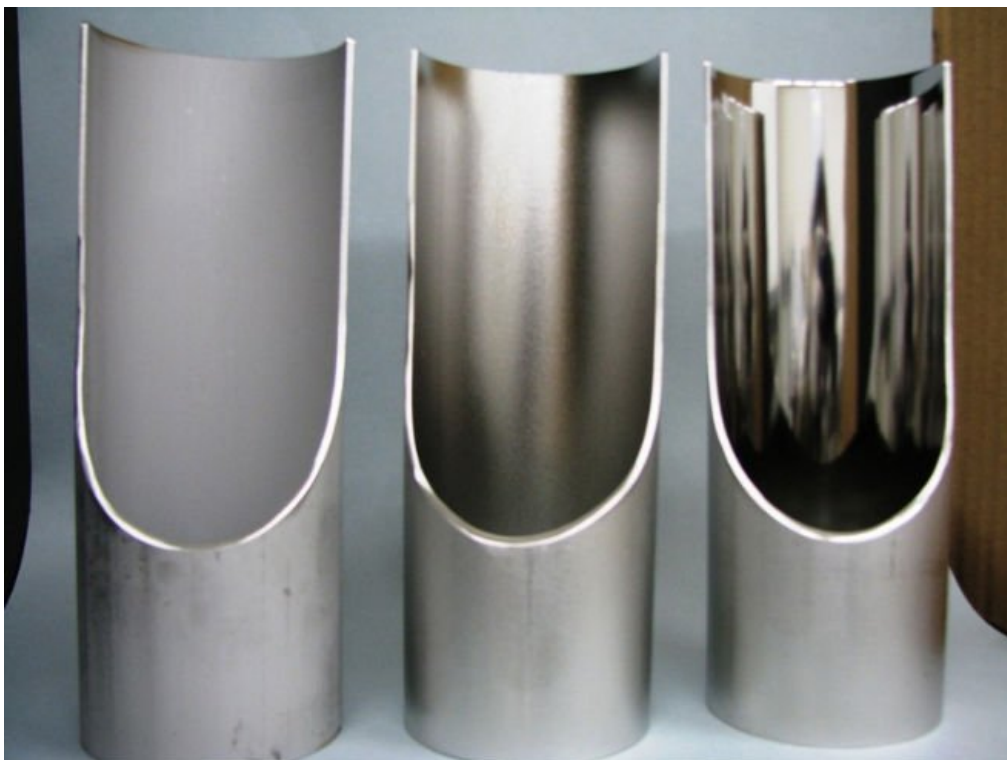


Slika 22. Mikrostruktura elektopolirane površine nehrđajućeg čelika [3]

Za različite vrste obrađivanih materijala koriste se različiti elektroliti, pa se tako za elektropoliranje nehrđajućih čelika koristi elektrolit sastava 40 % H_2SO_4 i 60 % H_3PO_4 . Elektrokemijska obrada je najefikasnija tehnika obrade i koristi se tek nakon provedene mehaničke obrade. U skladu s efikasnošću metode je i činjenica da se tom metodom dobiva najkvalitetnija moguća površina, ali to za posljedicu ima visoku cijenu, pa se elektrokemijska obrada smatra najskupljom obradom površine. Neke od prednosti elektrokemijske obrade su [25]:

- eliminacija površinskih mikro-pukotina
- svijetla, glatka, metalno čista površina bez napetosti i otpornija na koroziju
- može se primijeniti na složenim oblicima
- nakon elektrokemijske obrade smanjeno je zadržavanje i nakupljanje nečistoća i bakterija na površini tretiranog materijala.

Nakon elektrokemijske obrade tretiranu površinu je potrebno isprati istim postupkom prethodno opisanim kod kemijske obrade. Iako elektrokemijska obrada daje izvrsne rezultate površinske hrapavosti i jednoličnosti površine, te omogućuje ispunjavanje visokih higijenskih zahtjeva prisutnih u farmaceutskoj industriji, ona nije posljednji korak u obradi površine nehrđajućeg čelika, već je nakon nje potrebno provesti pasivaciju površine, koja će biti detaljnije opisana u nastavku rada. Naposljetku, može se ustvrditi da su jedini nedostaci elektrokemijske obrade visoka cijena, te značajan loš utjecaj na okoliš, budući da su elektroliti za elektrokemijsku obradu izrazito agresivni, zbog čega ih je prije zbrinjavanja potrebno neutralizirati [3]. Na slici 23. prikazana je usporedba izgleda unutrašnje površine cijevi prije i nakon mehaničke obrade, odnosno elektropoliranja.



Slika 23. Izgled površine cijevi od nehrđajućeg čelika u izvornom stanju, nakon mehaničke obrade i nakon elektropoliranja [26]

5.2. Pasivacija površine nehrđajućeg čelika

Kao što je prije u radu spomenuto, korozijska postojanost nehrđajućih čelika temelji se na efektu pasivacije površine, a čelik je to otporniji na koroziju što mu je širi interval potencijala pasivacije. Glavni element za usporenje procesa korozije jest krom koji čini površinu čelika otpornom na djelovanje oksidirajućih medija. Stupanj pasivacije ovisi o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija. Uz visok udio kroma, bitan je i ugljik, jer se jedan dio kroma može vezati u karbide, pa postaje nedjelotvoran za pasivaciju.

Kemijsko čišćenje i pasivaciju je moguće provesti na nekoliko različitih načina, ovisno o karakteristikama i namjeni dijela, odnosno sustava koji se pasivira, a odabir načina je odgovornost osobe koja je osposobljena i ovlaštena za provođenje pasivacije. Kemijsko čišćenje i pasivacija su u farmaceutskoj industriji obavezna procedura pri obradi površine nehrđajućih čelika u kontaktu s radnim medijem. Oba postupka trebaju biti dio procedure periodičkog preventivnog održavanja u svakoj farmaceutskoj tvrtki. Redovitim održavanjem kontaktnih površina umanjuje se mogućnost razvoja mikroorganizama i stvaranje bio-filmova, a već započeti procesi korozije mogu se usporiti ili zaustaviti.

Pojam pasivacije podrazumijeva stvaranje tanke anorganske prevlake koja štiti površinu nehrđajućeg čelika od korozijskog djelovanja. Debljina takve prevlake je od 1 do 10 nm, a kemijski sastav prevlake je Cr_2O_3 . Tijekom zavarivanja ili mehaničke obrade površine dolazi do lokalnog razbijanja prevlake na mjestu obrade, te je istu potrebno kasnije obnoviti.

Tipični farmaceutski sustavi za koje se zahtijeva obavezno kemijsko čišćenje i pasivacija su:

- Sustav proizvodnje, skladištenja i distribucije pročišćene vode (PW);
- Proizvodnja, skladištenje i distribucija vode za injekcije (WFI);
- Generator čiste pare sa sustavom distribucije (CS);
- Sustav automatskog samočišćenja (CIP);
- Spremnici, posude, reaktori, itd.

Pasivaciji se provodi tek nakon završene obrade zavarenih spojeva i zone utjecaja topline [3].

5.2.1. Pasivacija dušičnom kiselinom

Postupak pasivacije dušičnom kiselinom (HNO_3) je jedan od najefikasnijih procesa pasivacije. U farmaceutskoj industriji izbjegava se kod pasivacije sustava voda zbog prevelike agresivnosti i ekološkog utjecaja. Spremnici za farmaceutske vode (demineralizirana voda, pročišćena voda, voda visoke čistoće i voda za injekcije) velikog su kapaciteta, a cjevovodi (petlje) su dugački. U takvim okolnostima potrebne su velike količine agresivne otopine dušične kiseline, koju na kraju treba adekvatno prikupiti i neutralizirati. Otopina dušične kiseline je dosta agresivna i opasna za ljude i okoliš. Cjevovodi mogu propuštati na rastavljivim spojevima, a tada je to opasno za ljude koji se nalaze u prostoriji. Ipak, za lokalnu pasivaciju, taj se postupak često primjenjuje, uz odgovarajuću zaštitu. Na tržištu postoje gotova sredstva za pasivaciju u pakiranjima već od jedne litre. Ta količina kemikalije dovoljna je za pasiviranje od 10 do 20 m^2 površine. Udio dušične kiseline u otopini kreće se od 15 do 30 %, a kontakt s površinom nehrđajućeg čelika potrebno je osigurati u trajanju od najmanje 30 minuta.

Postupak hladne pasivacije uključuje:

- Ispiranje površine pročišćenom vodom, kako bi se uklonile krute čestice;
- Odmašćivanje površine etilnim alkoholom (30-40 %). Treba natopiti čistu, bijelu pamučnu tkaninu etilnim alkoholom te dobro očistiti površinu. Važno je skinuti sve masne tragove s površine koja će se pasivirati. Zatim treba okrenuti i drugu, čistu

stranu pamučne tkanine te ponoviti postupak. Na bijeloj pamučnoj tkanini najbolje se vide tragovi masnoća i ostalih nečistoća. Možda jedan komad tkanine neće biti dovoljan. Postupak treba ponavljati sve dok bijela tkanina ne ostane čista. Tijekom rada na terenu može se kao sredstvo za odmašćivanje koristiti rakija, ali nikako ne trikloretilen i ostale kemikalije sa sadržajem klora;

- Ispiranje pročišćenom vodom. Koristi se umjeren pH metar, te konduktometar. Ispiranje traje sve dok se ne izjednače vrijednosti za pH i specifične električne provodnosti (SEP) vode na izlazu s vodom na ulazu;
- Pasivaciju treba nastaviti nanošenjem dušične kiseline (15-30 %) na površinu nehrđajućeg čelika. Za manje dostupne površine dobar alat je nov, široki kist prije toga odmašćen i ispran u pročišćenoj vodi. Otopinu dušične kiseline treba ostaviti da djeluje najmanje 30 minuta;
- Sušenje površine nehrđajućeg čelika na zraku bez brisanja i ispuhivanja.

U praksi se uz hladni postupak koriste i topli postupci pri temperaturama od 50 do 60 °C i s različitim koncentracijama dušične kiseline. Postupci su slični, a razlikuju se u načinu nanošenja dušične kiseline na površinu, što se najčešće izvodi raspršivanjem kiseline kroz perforiranu kuglu uz pomoć crpke otporne na djelovanje kiseline [3].

5.2.2. Pasivacija limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom

Ovaj postupak je znatno blaži od postupka s dušičnom kiselinom, pa ga se zato obično svrstava u postupke kemijskog čišćenja površine, iako je i ovim postupkom moguće postići pasivno stanje površine. Postupak pasivacije limunskom kiselinom i amonijevim monocitratom se uglavnom koristi tamo gdje se postupak s dušičnom kiselinom smatra preagresivnim, primjerice u sustavima skladištenja i distribucije farmaceutskih voda. Iako se po efikasnosti ne može uspoređivati s postupkom s dušičnom kiselinom, prednost ovog postupka leži u ekološkoj prihvatljivosti. Tijekom procesa pasivacije potrebno je unutar sustava koji se pasivira rasporediti pokusne uzorke, na kojima se onda provode naknadno ispitivanja s ciljem utvrđivanja prisutnosti pasivnog sloja [3].

Postupak pasivacije:

- Odmašćivanje površina 10 %-tnom otopinom etilnog alkohola
Potrebno je uspostaviti kružnu cirkulaciju otopine u sustavu pomoću odgovarajuće crpke otporne na djelovanje kiseline. Temperatura otopine je oko 60 °C, a vrijeme odmašćivanja je najmanje 20 minuta;
- Ispiranje pročišćenom vodom na sobnoj temperaturi
Vrijeme potrebno da se postigne propisana pH-vrijednost i specifična elektroprovodnost (SEP) ovisi o radnom mediju. Konduktometrom i pH-metrom mjere se vrijednosti sve dok se ne izjednače vrijednosti pročišćene vode na izlazu s ulaznom vodom;
- Uklanjanje metalnih kontaminata i pasivacija otopinom limunske kiseline (2 %) i amonijevog monocitrata (5 %)
Temperatura otopine je 80 °C, a kontaktna površina tretira se minimalno 30 minuta. Potrebno je mjeriti koncentraciju slobodnog željeza u otopini, a ako se tretira cjevovod potrebno je prilagoditi izbor cirkulacijske crpke dimenzijama cjevovoda tako da brzine strujanja medija budu manje od 2 m/s;

Nakon procesa pasivacije potrebno je neutralizirati otpadne otopine do vrijednosti pH između 5 i 9, tek tada se smiju ispustiti u sustav javne odvodnje.

5.2.3. Prirodna pasivacija

Da bi se postigla prirodna pasivacija potrebno je najprije obaviti odmašćivanje i kemijsko čišćenje površine prema jednom od prethodno navedenih postupaka. Nakon toga se površina ispire pročišćenom vodom, te suši na zraku, ili drži idućih 12 do 24 sata u vlažnoj atmosferi uz lagano propuhivanje zraka. U navedenom razdoblju, na površini čelika spontano se stvara pasivni sloj, koji se po karakteristikama ne razlikuje u odnosu na umjetno dobivene slojeve [3].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru eksperimentalnog dijela rada provedeno je ispitivanje utjecaja stanja površine nehrđajućeg čelika na pojavu rupičaste korozije (pitting). Za ispitivanje je odabran nehrđajući čelik oznake X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L). Odabrani čelik ima smanjeni udio ugljika (oko 0,02 %), a obično sadrži oko 17 % kroma, 12 % nikla, te 2 % molibdena. Pripada skupini austenitnih nehrđajućih čelika visoke korozijske postojanosti.

Provedena su sljedeća ispitivanja:

- Analiza kemijskog sastava osnovnog materijala
- Analiza dubinske promjene kemijskog sastava
- Hrapavost površine
- Metalografska analiza mikrostrukture osnovnog materijala
- Metalografska analiza mikrostrukture površinskog sloja materijala
- Ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji

6.1. Priprema ispitnih uzoraka

Priprema uzoraka obavljena je u firmi Nicro d.o.o., a sastojala se od:

1. Izrezivanja uzoraka

Svi potrebni uzorci izrezani su iz lima debljine 3 mm. Rezanje je provedeno na hidrauličkim CNC škarama za rezanje lima (Slika 24.). Uzorci su izrezani na dimenzije 75x25 mm, a naknadno je iz svakog uzorka izrezan segment dimenzija 25x25 mm, koji je iskorišten za analizu kemijskog sastava po dubini uzorka i metalografsku analizu mikrostrukture. Preostali dio svakog uzorka, dimenzije 50x25 mm, iskorišten je za ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji.



Slika 24. Hidrauličke CNC škare za rezanje lima [12]

2. Mehanička obrada

Svi uzorci su brušeni brusnim papirom granulacije 240. Dva uzorka, namijenjena za poliranje, najprije su brušena brusnim papirom granulacije 400, a zatim polirana pastom za poliranje granulacije 1200.

3. Elektropoliranje uzoraka

Elektropoliranjem je obrađen jedan uzorak koji je prethodno brušen brusnim papirom granulacije 240. Uzorak je prije elektropoliranja odmašćen etilnim alkoholom (40 %-tna otopina). Za elektropoliranje je korišten uređaj Anokap Electropolishing Tank System 53/3500 (Slika 25.). Parametri postupka elektropoliranja:

- Napon (U) - 40 V
- Jakost struje (I) - 15 A
- Gustoća struje (J) - $5,625 \text{ A/dm}^2$
- Sastav elektrolita - $40 \% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 60 \% \text{ H}_3\text{PO}_4$
- Vrijeme trajanja - 2 min



Slika 25. Uređaj za elektropoliranje [12]

4. Kemijska obrada uzoraka

Kemijski su obrađena dva uzorka, jedan završno brušen brusnim papirom granulacije 240, a drugi završno poliran pastom granulacije 1200. Uzorci su prije kemijske obrade odmašćeni etilnim alkoholom (40 %-tna otopina). Parametri postupka kemijskog čišćenja su sljedeći:

- Sastav otopine za čišćenje - 20 % NO_3 + 4 % HF
- Vrijeme trajanja (t) - 45 min
- Temperatura (ϑ) - 25 °C

Nakon što su provedeni prethodno opisani postupci pripreme, dobiveno je pet uzoraka različitog stanja površine. Prema stanju površine dodijeljene su im sljedeće oznake:

1. Brušeno - **B**
2. Polirano - **P**
3. Brušeno i pasivirano - **BP**
4. Polirano i pasivirano - **PP**
5. Elektropolirano - **EP**

6.2. Opis provedenih ispitivanja i rezultati ispitivanja

6.2.1. Mjerenje hrapavosti površine uzoraka

Mjerenje površinske hrapavosti provedeno je u tvrtki Nicro d.o.o. Za mjerenje je korišten prijenosni uređaj za mjerenje hrapavosti Mitutoyo SJ-210, prikazan na slici 26. Rezultati mjerenja površinske hrapavosti dani su u tablici 1.



Slika 26. Uređaj za mjerenje površinske hrapavosti [12]

Tablica 1. Rezultati mjerenja površinske hrapavosti

Uzorak br.	B	P	BP	PP	EP
R_a (μm)	0,4824	0,0988	0,3518	0,0876	0,3112

6.2.2. Analiza kemijskog sastava

6.2.2.1. Analiza kemijskog sastava osnovnog materijala

Analiza kemijskog sastava osnovnog materijala napravljena je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje na uređaju za optičku emisijsku spektroskopiju s

tinjajućim izbojem (GD OES) GDS 850A proizvođača Leco (Slika 27.). Uzorci su prije analize propisno očišćeni. Na slici 28. prikazani su uzorci nakon analize kemijskog sastava.



Slika 27. Uređaj za optičku emisijsku spektroskopiju s tinjajućim izbojem Leco GDS 850A [12]



Slika 28. Uzorci nakon provedene analize kemijskog sastava [12]

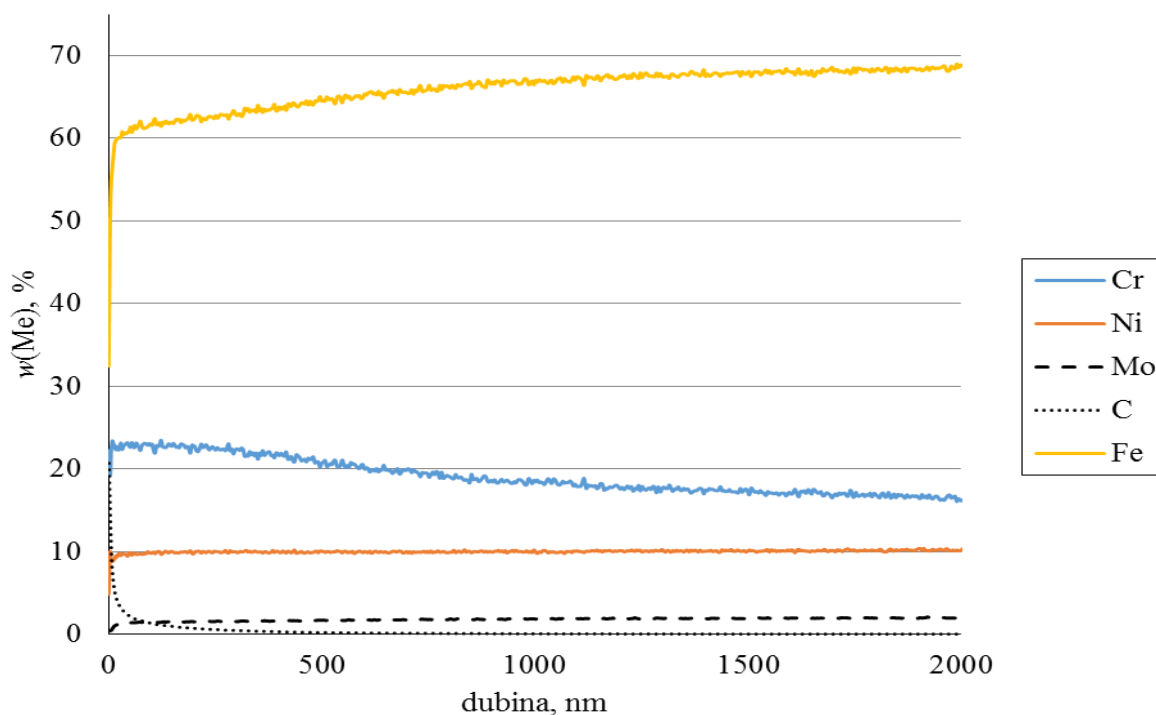
Kemijski sastav osnovnog materijala, dobiven spektroskopskom analizom, prikazan je u tablici 2.:

Tablica 2 . Kemijski sastav osnovnog materijala čelika X2CrNiMo17-12-2

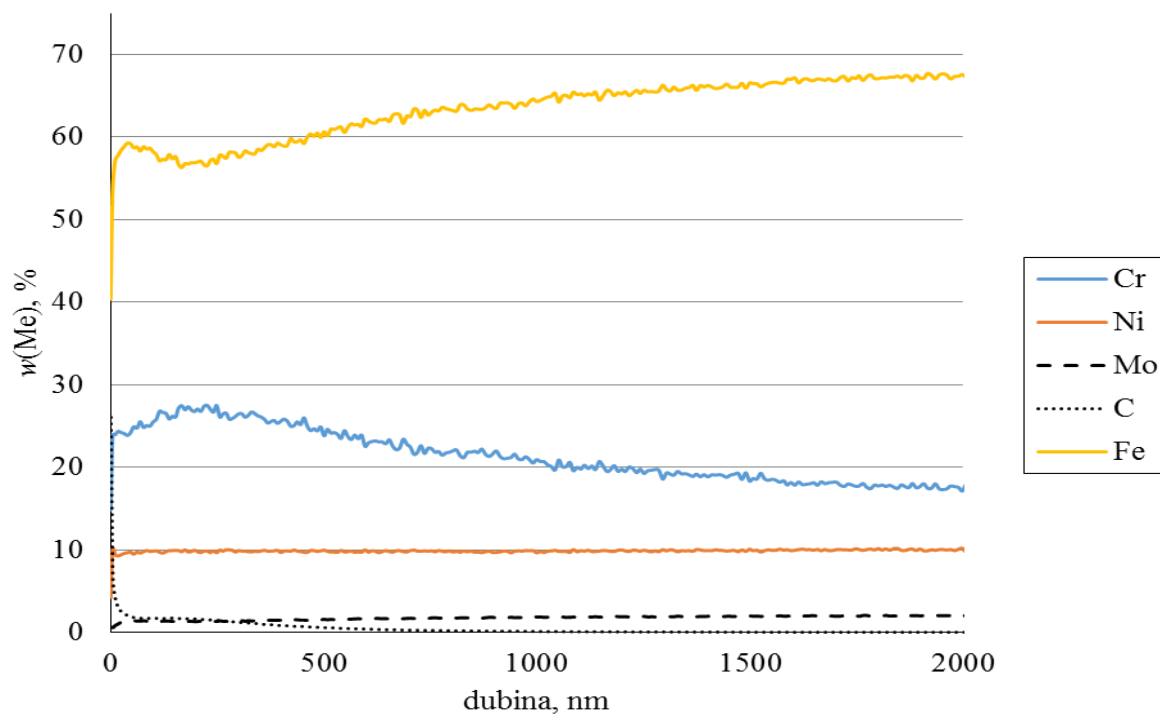
Kemijski element	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
Udio, (%)	0,03	17,33	10,24	1,89	1,38	0,37	ostatak

6.2.3. Analiza kemijskog sastava po dubini uzorka

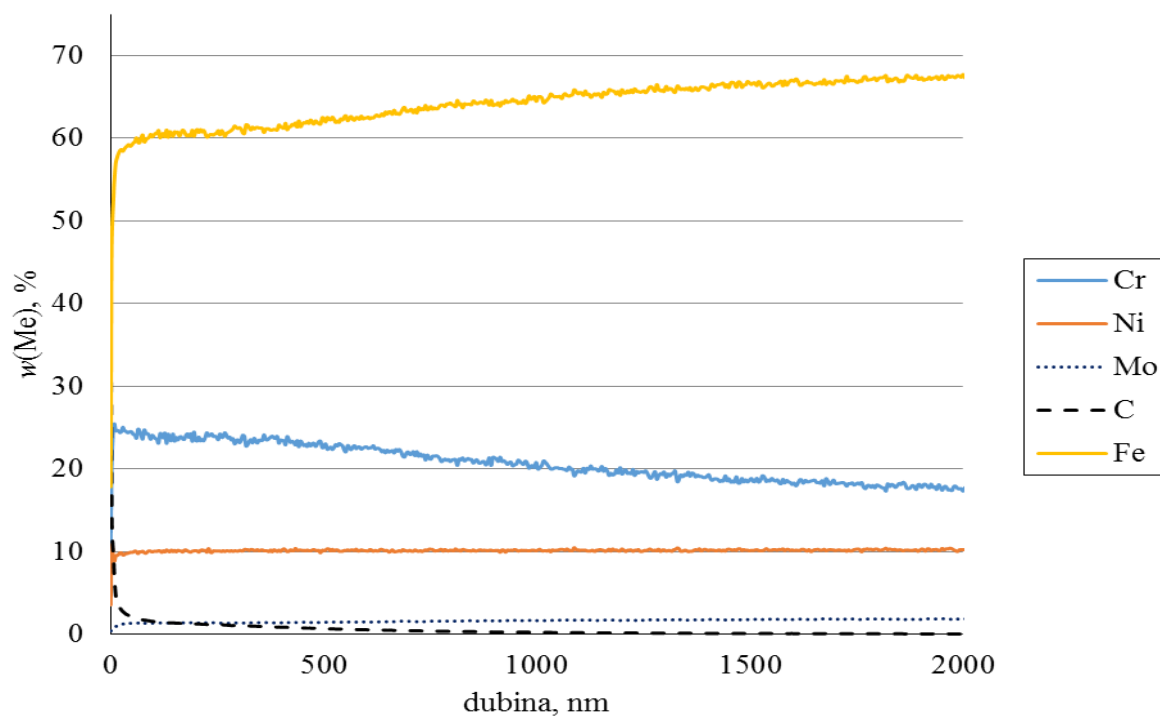
Uz analizu kemijskog sastava osnovnog materijala, provedena je i analiza promjene kemijskog sastava po dubini uzorka za sve uzorke. Rezultati analize grafički su prikazani na slikama 28.-32.



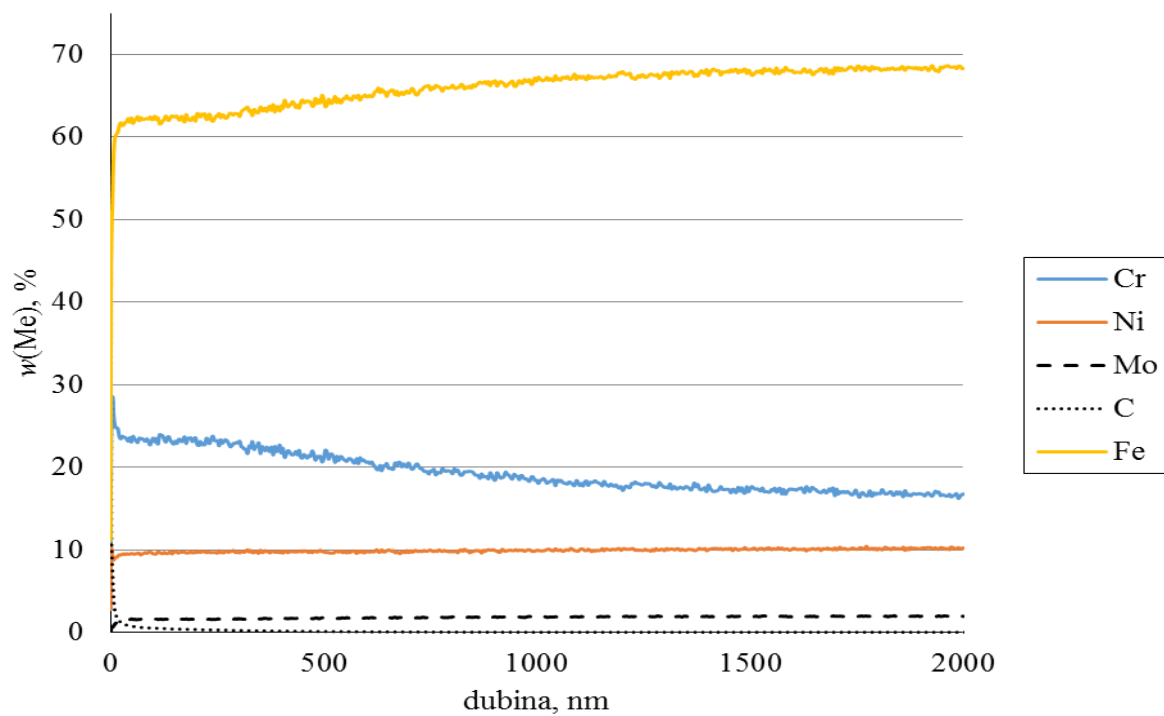
Slika 29. Promjena kemijskog sastava po dubini za brušeni uzorak



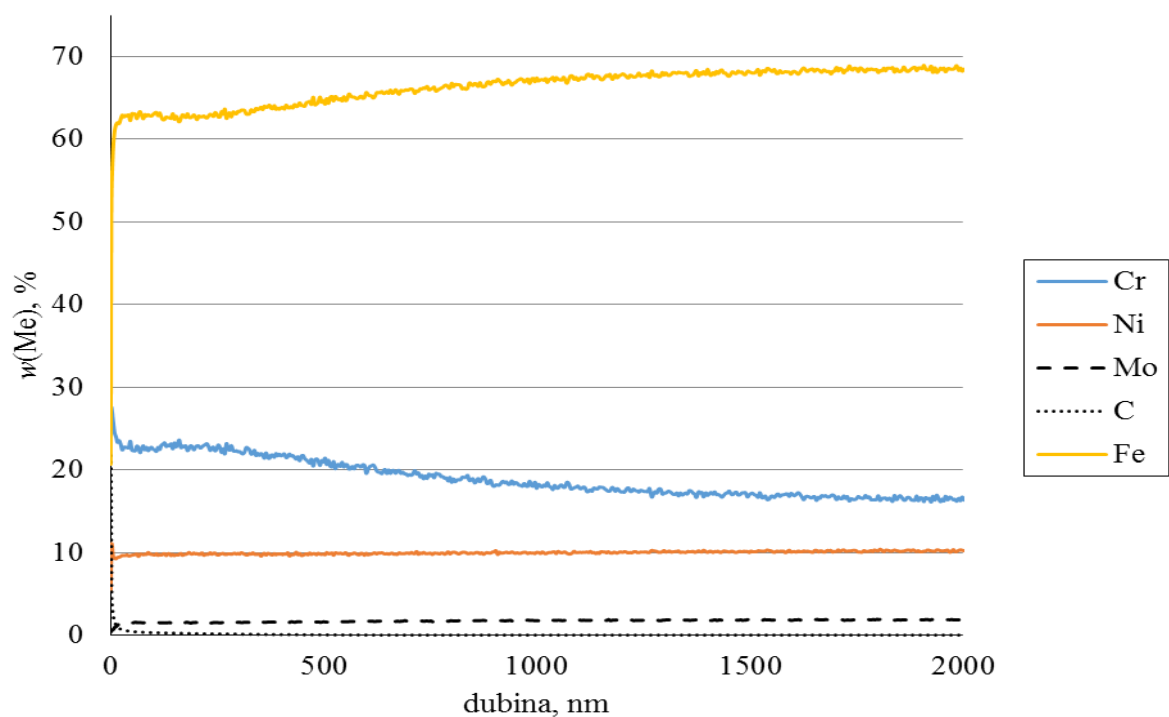
Slika 30. Promjena kemijskog sastava po dubini za polirani uzorak



Slika 31. Promjena kemijskog sastava po dubini za brušeni i pasivirani uzorak



Slika 32. Promjena kemijskog sastava po dubini za polirani i pasivirani uzorak



Slika 33. Promjena kemijskog sastava po dubini za elektropolirani uzorak

6.2.4. Metalografska analiza mikrostrukture

Nakon što je određen kemijski sastav materijala uzoraka, pristupilo se analizi njihove mikrostrukture. Priprema ispitivanja, kao i samo ispitivanje provedeno je u Laboratoriju za materijalografiju, Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Uzorci su najprije zaliveni u polimernu masu pomoću pneumatske preše Pneumet Press proizvođača Buehler (Slika 34).



Slika 34. Uređaj za toplo zalijevanje uzoraka

Idući korak je brušenje uzoraka. Postupak brušenja je proveden na uređaju Phoenix Alpha proizvođača Buehler. Za brušenje su korišteni brusni papiri s abrazivnim česticama silicijevog karbida. Prvi papir koji se koristi ima oznaku P320. Zadovoljavajuća kvaliteta površine se postiže korištenjem brusnih papira manje granulacije, kako slijedi: P500, P1000, P2000. Zadnjim brusnim papirom s abrazivnim česticama aluminijevog oksida, oznake P4000, postiže se zadovoljavajući izgled brušene površine. Prilikom brušenja uzorak se kontinuirano hladi vodom kako se ne bi povisila temperatura uzorka i time utjecalo na mikrostrukturu. Nakon svakog koraka brušenja uzorak se zakreće za 90° i brusi dok se ne otklone tragovi prethodnog koraka, kako bi se osigurala ravnomjerna pobrušenost površine.

Nakon brušenja, uzorci su polirani. Poliranje je provedeno na uređaju za poliranje DAP-V proizvođača Stuers (Slika 35.). Postupak poliranja uzorka proveden je u 2 koraka. U prvom koraku korištena je dijamantna pasta promjera abrazivnih čestica 3 μm , na tkanini oznake DAC, a u drugom koraku korištena je dijamantna pasta promjera abrazivnih čestica 1 μm , na

tkanini oznake NAP. Pri poliranju uzorak se štiti od povišenja temperature upotrebom lubrikanta.

Postupak poliranja se vrši u trajanju od 5 minuta po ciklusu nakon čega se uzorci ispiru u etilnom alkoholu da bi se uklonile masnoće i prljavština.



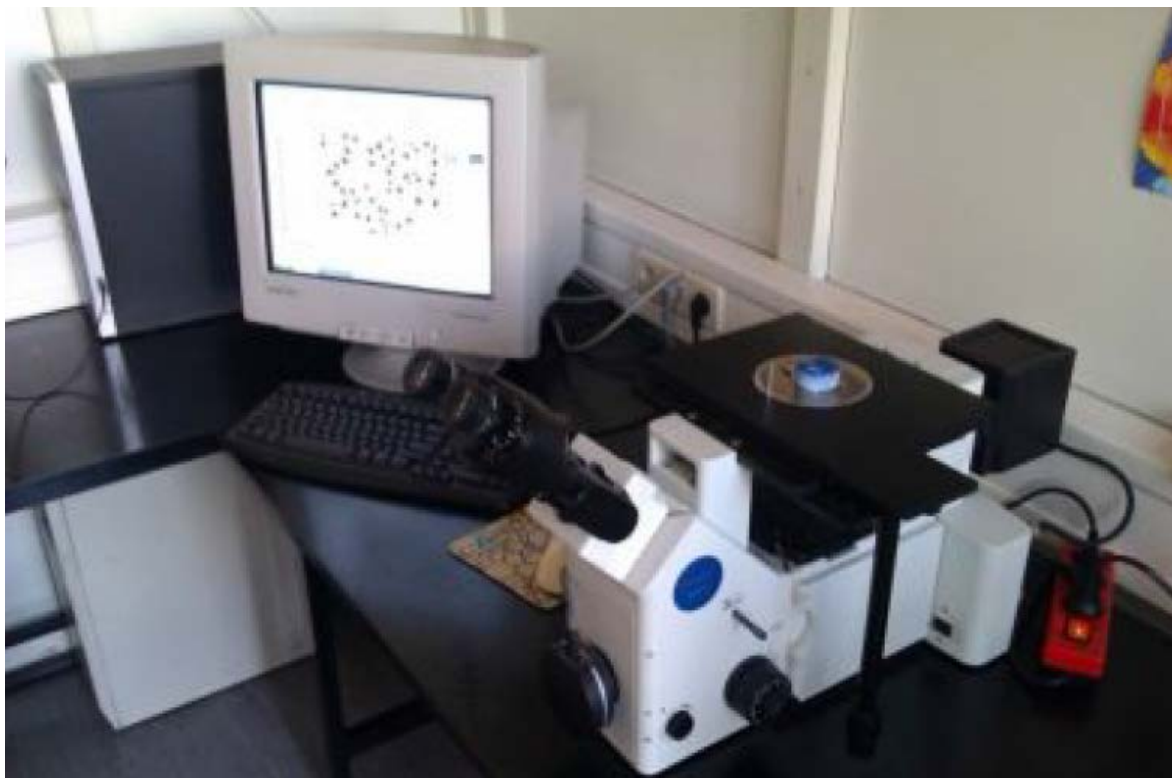
Slika 35. Uređaj za poliranje

Posljednji korak pripreme uzoraka za metalografsku analizu je nagrivanje, u ovom slučaju elektrokemijsko. Nagrivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje, a parametri postupka i sastav elektrolita su sljedeći:

- Napon (U) - 4V
- Struja (I) - 2A
- Vrijeme trajanja (t) - 1 min
- Sastav elektrolita - otopina 10 % oksalne kiseline

Uzorci su prije snimanja mikrostrukture očišćeni u ultrazvučnom čistaju.

Za promatranje mikrostrukture osnovnog materijala je korišten suvremeni svjetlosni mikroskop, Olympus GX51 (Slika 36.).

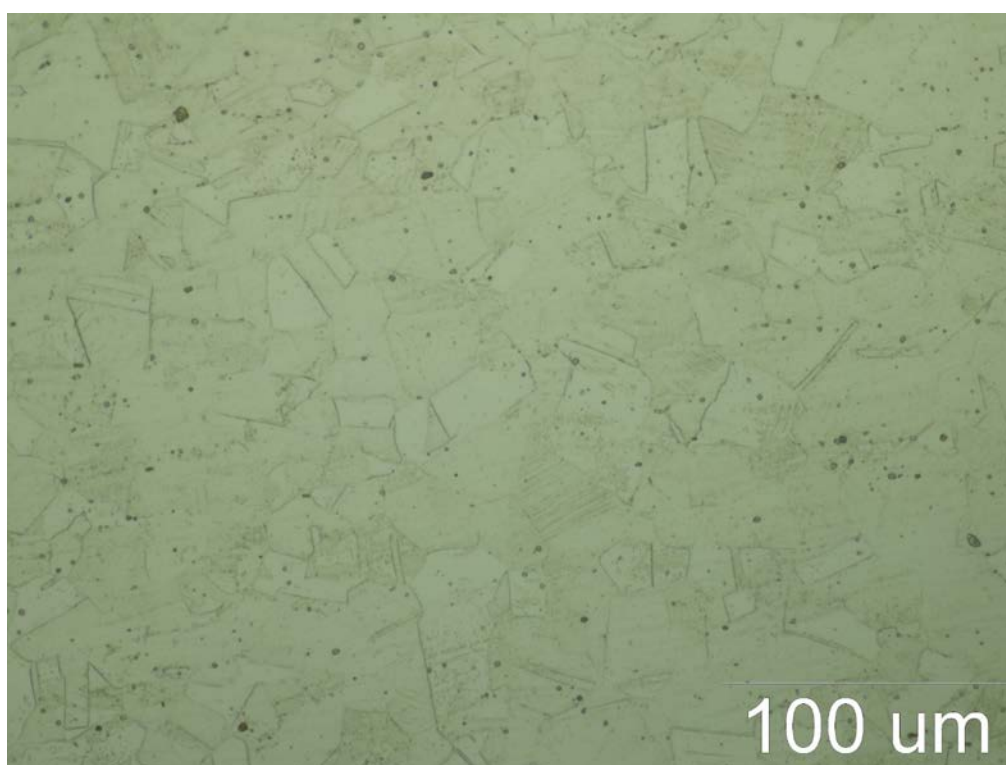


Slika 36. Svjetlosni mikroskop

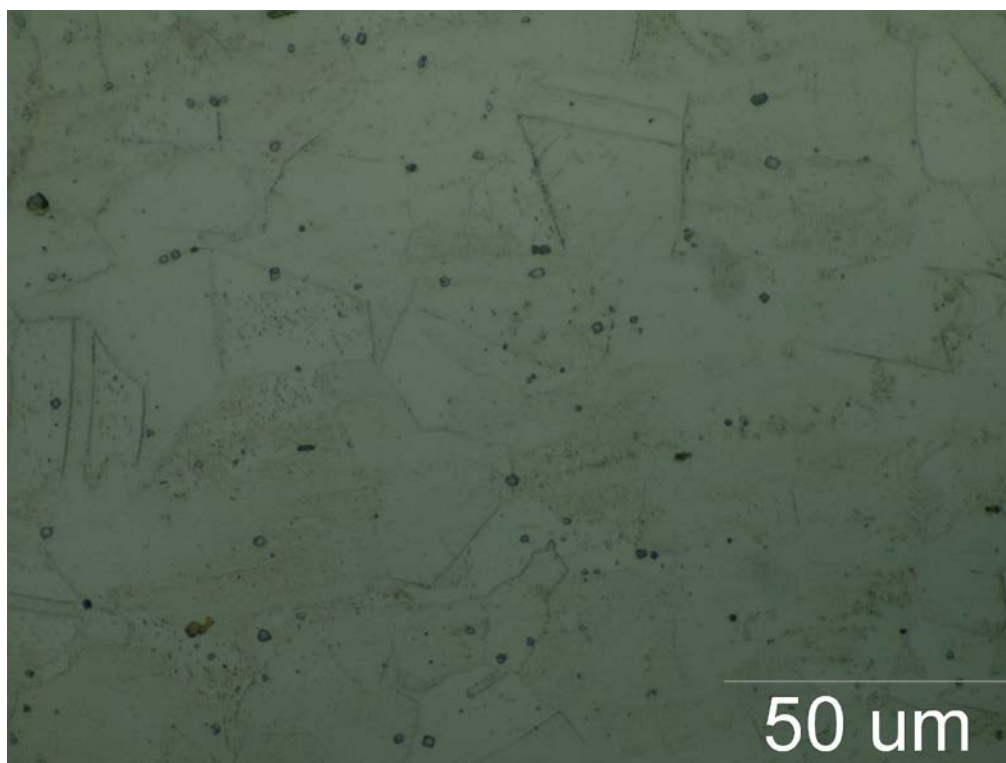
Mikrostruktura osnovnog materijala je promatrana na povećanjima od 50x, 200x, 500x i 1000x. Fotografije mikrostrukture osnovnog materijala, čelika X2CrNiMo17-12-2 mogu se vidjeti na slikama 37.-40.



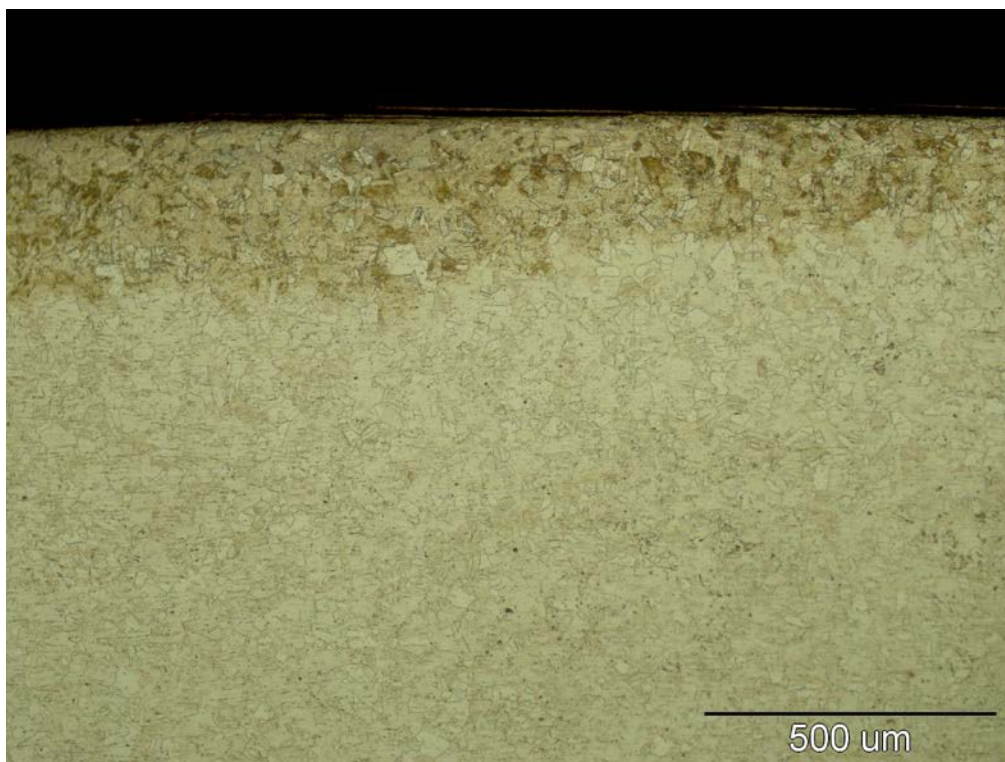
Slika 37. Mikrostruktura čelika X2CrNiMo17-12-2



Slika 38. Mikrostruktura čelika X2CrNiMo17-12-2, isto kao slika 37, uz veće povećanje



Slika 39. Mikrostruktura čelika X2CrNiMo17-12-2, isto kao slika 38, uz veće povećanje



Slika 40. Mikrostruktura rubnog dijela uzorka

6.2.5. Ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji

Ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji je provedeno s ciljem ocjenjivanja utjecaja površinske obrade nehrđajućeg čelika na njegovu korozijsku postojanost.

Ispitivanje je provedeno prema zahtjevima norme ASTM G 48-99a, [28]. Ispitivanje se provodi u 10 %-tnoj otopini željeznog klorida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pri propisanoj temperaturi $50 \pm 2^\circ\text{C}$, u trajanju od 24 h. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Sklonost materijala rupičastoj koroziji se kvantificira prema [29]:

- gubitku mase po jediničnoj površini,
- broju jamica po jediničnoj površini.

Osim kvantifikacije prema prethodnoj normi, za opisivanje sklonosti rupičastoj koroziji se primjenjuje i vodič za ispitivanje i ocjenu rupičaste korozije, ASTM G46-94, [30], koji zahtjeva vizualni pregled uzoraka ili neku od sljedećih metoda utvrđivanja nazočnosti korozijskih rupica, [29]:

- radiografiju,
- elektromagnetizam,
- ultrazvuk,

- penetrante.

Vizualna kontrola provela se pri običnom dnevnom svjetlu, bez optičkih pomagala. Razmjer zahvaćenosti površine rupičastom korozijom, utvrđen je definiranjem sljedećih značajki, [31]:

- gustoće rupica: N/S , mm^{-2} N - broj rupica, S - ploština uzorka
- ploštine otvora rupica: S_j , mm^2
- dubine rupica: h , mm
- pitting faktora: $PF=h_{\max}/h$ h_{\max} - maksimalna dubina prodiranja
 h - srednja dubina prodiranja

Uzorci su najprije očišćeni acetonom u ultrazvučnom čistaču, (Slika 41.), te osušeni na zraku.



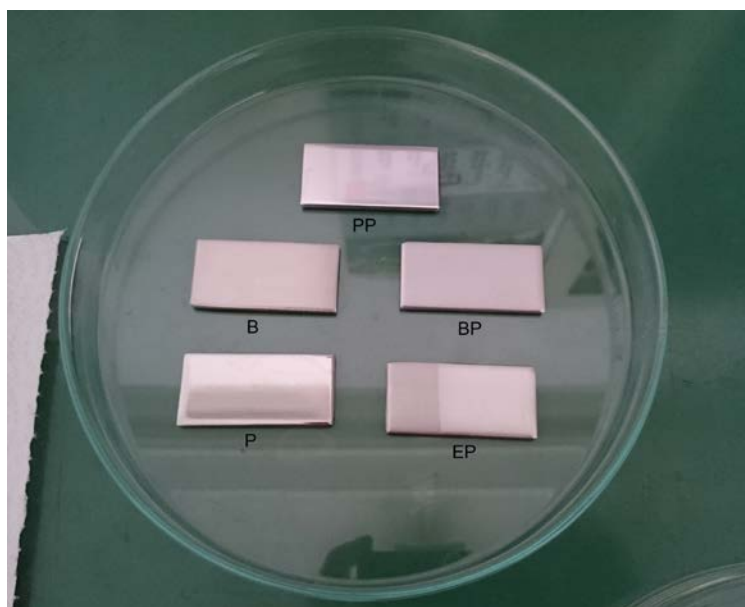
Slika 41. Uređaj za ultrazvučno čišćenje uzoraka

Nakon čišćenja, uzorci su izvagani kako bi im se utvrdila početna masa. Za vaganje uzoraka je korištena precizna analitička vaga Ohaus AP 250 D, (Slika 42.). Rezultati vaganja nalaze se u tablici 3. na kraju poglavlja.



Slika 42. Vaganje uzorka preciznom analitičkom vagom

Nakon vaganja uzorci su stavljeni u Petrijevu zdjelicu (Slika 43.). Nakon ulijevanja testne otopine zdjelica s uzorcima stavljena je u suhi sterilizator, tipa ST-05, proizvođača Instrumentaria, (Slika 44), gdje je planirano ispitivanje u trajanju od 48h, uz temperaturu ispitivanja $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

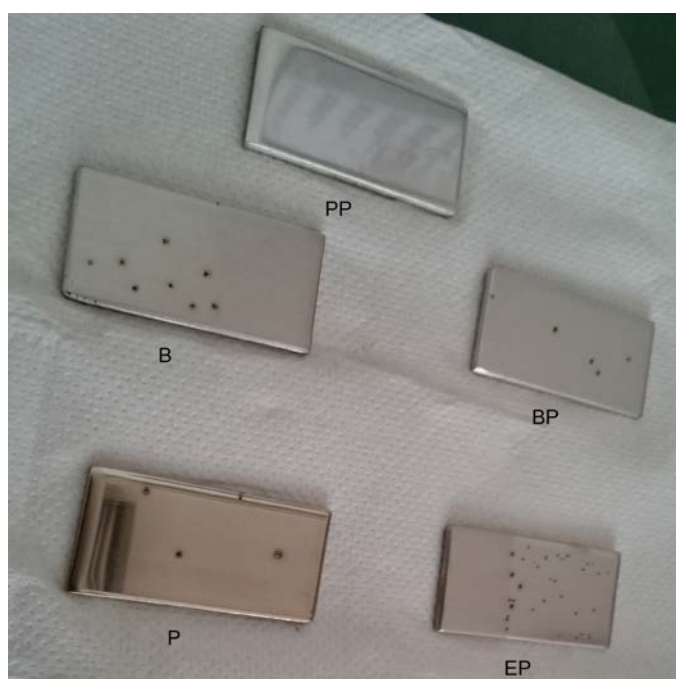


Slika 43. Uzorci prije stavljanja u otopinu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Slika 44. Suhi sterilizator

Vizualnom procjenom napretka procesa korozije nakon 24h ispitivanja, uočeno je da je korozijski proces na pojedinim uzorcima intenzivno napredovao, pa je ispitivanje prekinuto, kako bi se spriječila pretjerana degradacija ispitne površine pojedinih uzoraka. Na slici 45. prikazan je izgled površine uzoraka nakon vađenja iz suhog sterilizatora.



Slika 45. Uzorci nakon ispitivanja sklonosti rupičastoj koroziji

Nakon čišćenja u ultrazvučnom čistaču, uzorci su ponovno izvagani, a rezultati su, zajedno s početnim masama, te izračunatim apsolutnim i relativnim gubitkom mase prikazani u tablici 3. U tablici 4. prikazane su izračunate vrijednosti gustoće rupica i broj rupica za sve uzorke.

Tablica 3. Prikaz apsolutnog i relativnog gubitka mase

Uzorak	Masa uzorka, (g)		Apsolutni gubitak mase, (g)	Relativni gubitak mase, (%)
	Prije	Poslije		
B	29,79294	29,42561	0,36733	1,23294
P	29,38713	29,04470	0,34243	1,16524
BP	28,88215	28,56723	0,31492	1,09036
PP	28,88080	28,62309	0,25771	0,89232
EP*	19,17402	18,86157	0,31245	1,62955

* *Napomena:* Elektropolirani uzorak nije napadnut po čitavoj površini, pa se masa dijela uzorka koji nije bio uronjen pri elektropoliranju oduzima od konačnog rezultata.

Tablica 4. Prikaz gustoće i broja rupica za sve uzorke

Uzorak	B	P	BP	PP	EP
Broj rupica	8	4	5	0	36
Gustoća rupica, (mm ⁻²)	0,0064	0,0032	0,0040	0	0,0432

Zatim su u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje izmjerene dubine korozijskih rupica za sve uzorke, a u tablici 5. prikazane su srednje i maksimalne vrijednosti dubine rupica za sve uzorke. Također u tablici 5., prikazani su iznosi pitting faktora i broj rupica za sve uzorke.

Tablica 5. Prikaz maksimalne i srednje dubine rupica, broja rupica i pitting faktora

Uzorak	Maksimalna dubina, (mm)	Srednja dubina, (mm)	Pitting faktor	Broj rupica
B	0,84	0,68	1,23	8
P	0,41	0,35	1,17	4
BP	1,01	0,60	1,68	5
PP	/	/	/	0
EP	0,70	0,44	1,59	36

Mjerenje površine rupica je provedeno pomoću programskog paketa "ImageJ", a na slici 46. je prikaz obrade površine rupica u tom programskom paketu. U tablici 6. dani su udjeli površina zahvaćenih korozijom za sve uzorke.



Slika 46. Izgled uzorka prilikom računanja površine u programu "ImageJ"

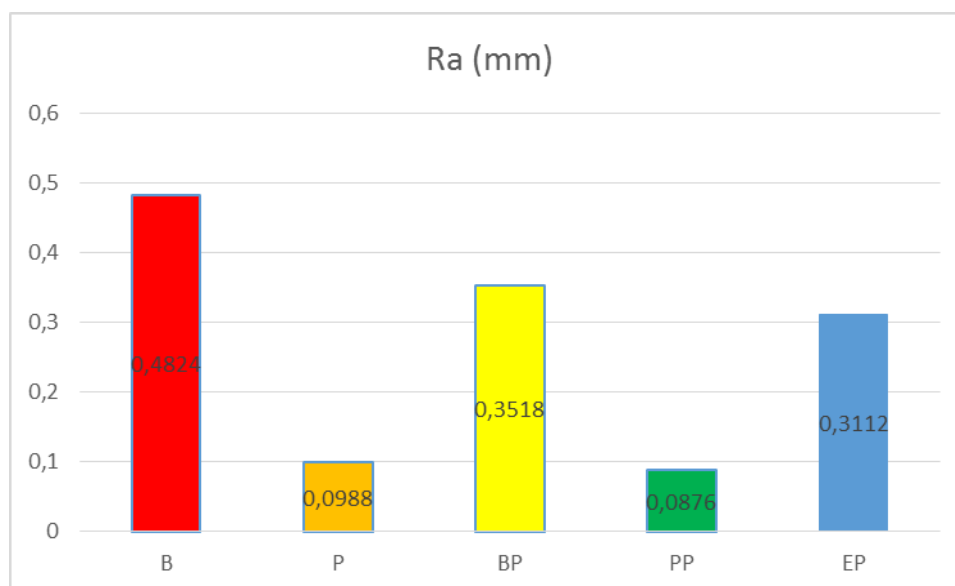
Tablica 6. Prikaz udjela površina zahvaćenih rupičastom korozijom

Uzorak	B	P	BP	PP	EP
Udio, (%)	0,62	0,36	0,50	0	2,14

6.3. Analiza rezultata ispitivanja

6.3.1. Osvrt na rezultate mjerenja površinske hrapavosti

Najveću hrapavost površine ima **brušeni** uzorak, slijedi **brušeni i pasivirani** uzorak, **elektropolirani** uzorak, **polirani** uzorak i naposljetku **polirani i pasivirani** uzorak, koji ima najnižu hrapavost površine. Na osnovu dobivenih rezultata moguće je zaključiti da dodatna obrada utječe na smanjenje površinske hrapavosti čelika. Najjači utjecaj na smanjenje hrapavosti ima mehaničko poliranje, a najslabije u tom smislu utječe kemijska obrada (pasivacija). Kemijska obrada prethodno mehanički poliranog uzorka, u određenoj mjeri, dodatno smanjuje hrapavost površine. Hrapavosti površine ispitnih uzoraka prikazane su dijagramski na slici 47.

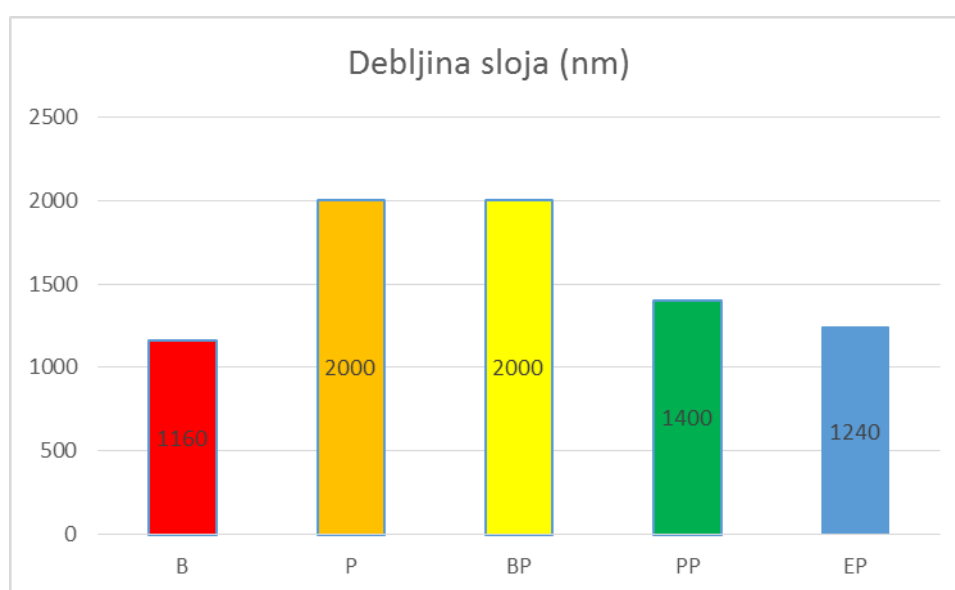


Slika 47. Hrapavosti površine ispitnih uzoraka

6.3.2. Osvrt na rezultate analize kemijskog sastava

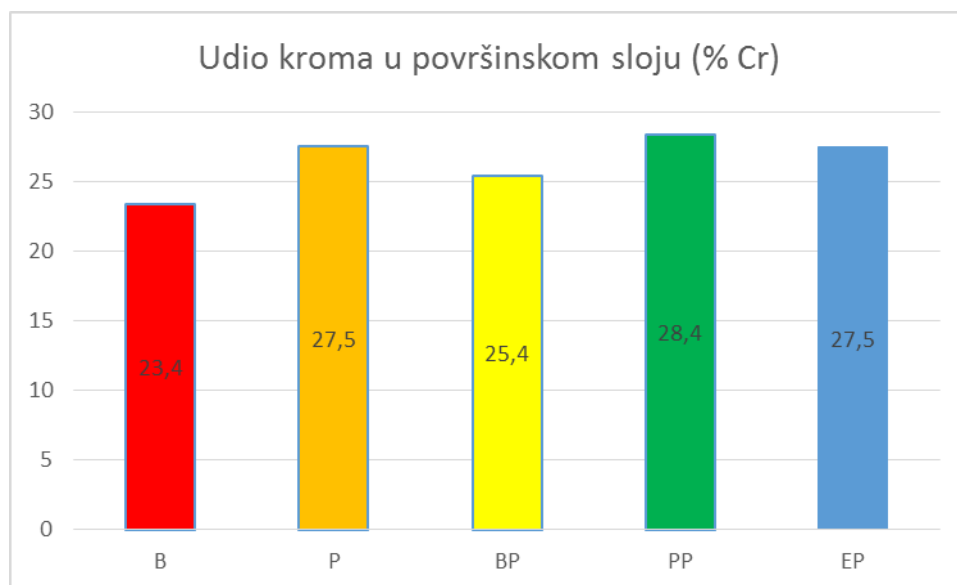
Analiza kemijskog sastava osnovnog materijala potvrdila je da se radi o austenitnom nehrđajućem čeliku X2CrNiMo17-12-2 sa 17,3 % kroma, 10,24 % nikla, 1,89 % molibdena, te 0,03 % ugljika. Osim navedenih elemenata, prisutni su i mangan (1,38 %), te silicij (0,37 %). Mangan proširuje područje austenita i sprječava štetno djelovanje sumpora, vežući ga u spoj MnS, a uz to ima i dezoksidirajuće djelovanje, baš kao i silicij, koji osim kao dezoksidans služi i za povišenje čvrstoće i otpornosti na trošenje.

Rezultati dobiveni analizom kemijskog sastava po dubini uzorka pokazuju kod svih pet uzoraka smanjeni udio željeza i povišeni udio kroma u površinskim slojevima, što dokazuje postojanje kromovog oksida na površini. Debljina ovog sloja s povišenim udjelom kroma, u odnosu na maseni udio kroma u osnovnom materijalu (17,3 % Cr), različita je za pojedine uzorke. Najveća debljina oksidnog sloja izmjerena je kod **poliranog** uzorka i uzorka koji je **nakon brušenja pasiviran** (oko 2000 nm). Najtanji oksidni sloj izmjeren je kod **brušenog** uzorka (oko 1160 nm). Kod **poliranog i pasiviranog** uzorka debljina sloja je oko 1400 nm, a kod **elektropoliranog** uzorka oko 1240 nm. Debljine oksidnog sloja za sve ispitne uzorke prikazane su dijagramom na slici 48.



Slika 48. Debljina sloja za sve ispitne uzorke

Najviši udio kroma u oksidnom sloju izmjeren je kod uzorka koji je **poliran** i nakon toga **pasiviran** (28,4 %), a nešto niže vrijednosti bile su kod **elektropoliranog** i **poliranog** uzorka (27,5 %). Zatim slijedi **brušeni i pasivirani** uzorak (25,4 %), a najmanji udio kroma u oksidnom sloju izmjeren je kod **brušenog** uzorka (23,4 %). Navedeni udjeli kroma prikazani su grafički na slici 49.



Slika 49. Udio kroma u površinskom (oksidnom) sloju za sve ispitne uzorke

6.3.3. Osvrt na rezultate analize mikrostrukture

Snimke mikrostrukture osnovnog materijala svjetlosnim mikroskopom uglavnom su u skladu s analizom kemijskog sastava. Na slikama 37. do 40. jasno su vidljiva austenitna zrna s karakterističnim kristalima blizancima. Osim austenitnih zrna, pri većim povećanjima, mogu se vidjeti homogeno raspoređene, sitne čestice karbida. Volumni udio karbidne faze je ispod 1 %. S obzirom na izrazito nizak udio ugljika u osnovnom materijalu uzorka (oko 0,03 %), moguće je da uočene nakupine nisu karbidi, već posljedica pretjeranog nagrizanja pri metalografskoj pripremi površine uzorka.

6.3.4. Osvrt na rezultate ispitivanja sklonosti materijala rupičastoj koroziji

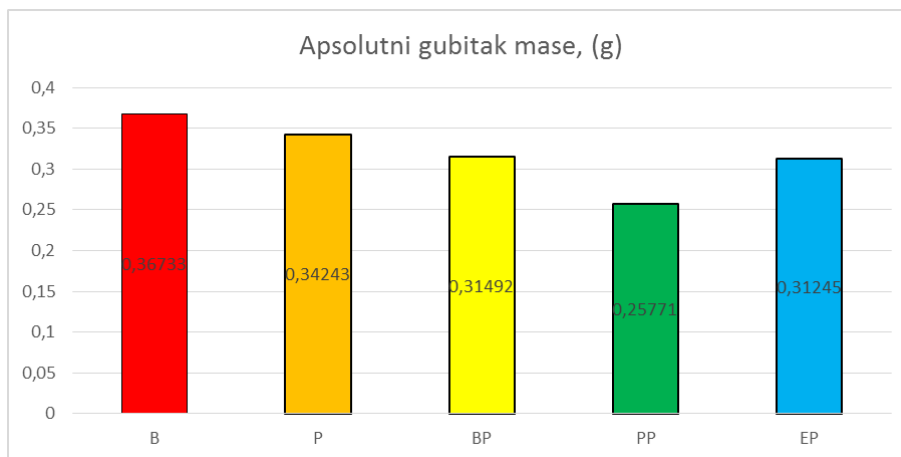
Utjecaj stanja površine na sklonost rupičastoj koroziji procijenjena je preko nekoliko različitih značajki.

Promatrane su sljedeće značajke:

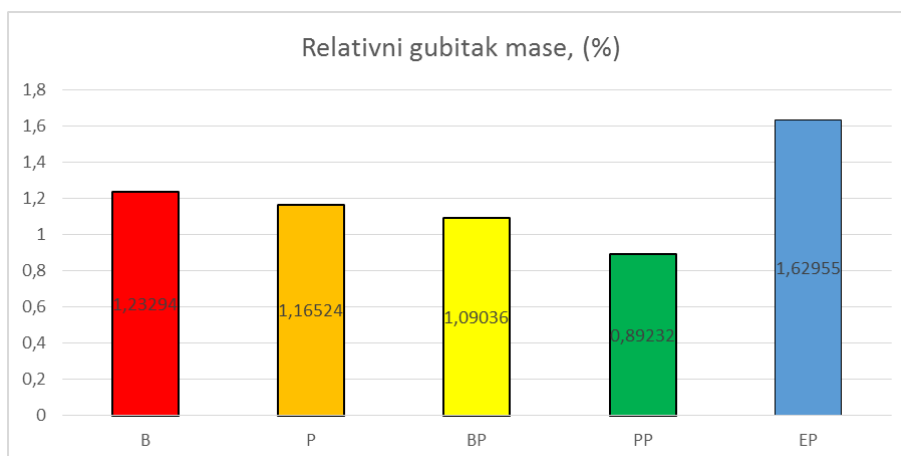
- apsolutni i relativni gubitak mase,
- gustoća rupica,
- dubina rupica (maksimalna i srednja),
- maksimalna neravnomjernost rupičaste korozije - pitting faktor,
- udio površine zahvaćene rupičastom korozijom.

6.3.4.1. Gubitak mase (apsolutni i relativni)

Rezultati ispitivanja gubitka mase pokazuju da su apsolutne vrijednosti gubitka mase najveće kod **brušenog** uzorka i **poliranog** uzorka, koji su prošli samo mehaničku obradu površine. Gubitak mase kod kemijski obrađenih uzoraka je očekivano manji nego kod mehanički obrađenih uzoraka, uz napomenu da je gubitak mase kod uzorka koji je **poliran** i nakon toga **pasiviran** nastao uglavnom s donje strane uzorka, dakle sa površine koja nije relevantna za ispitivanje. Budući da je do istovrsnog gubitka mase došlo kod svih uzoraka, gubitak mase **poliranog i pasiviranog** uzorka je ipak uzet u obzir. Iznenadjujući rezultat je izrazito veliki gubitak mase kod **elektropoliranog** uzorka, koji je po relativnoj vrijednosti najveći među ispitivanim uzorcima, što je u potpunosti suprotno očekivanjima za taj uzorak. Dijagramski prikazi apsolutnog i relativnog gubitka mase za sve ispitne uzorke, nalaze se na slikama 50. i 51.



Slika 50. Apsolutni gubitak mase za sve uzorke

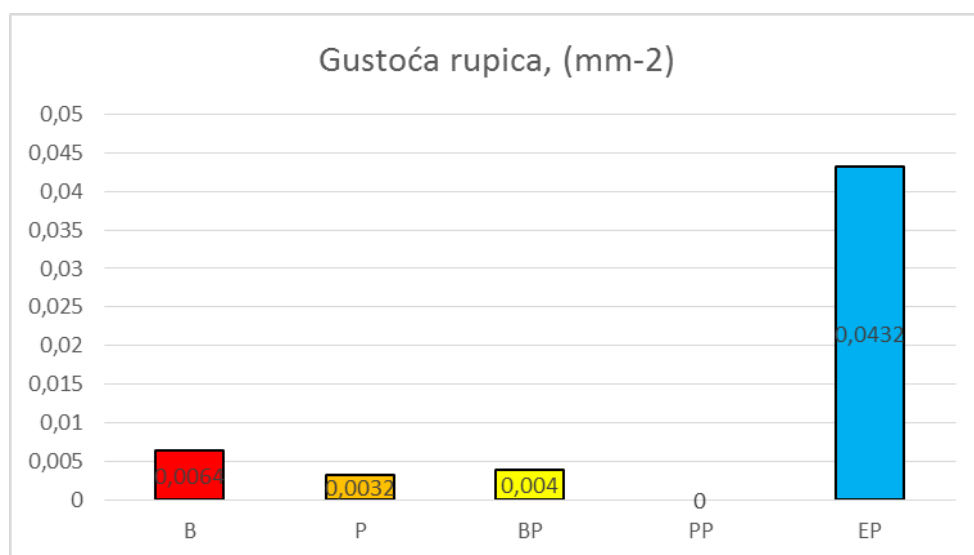


Slika 51. Relativni gubitak mase za sve uzorke

6.3.4.2. Gustoća rupica

Polirani i pasivirani uzorak nema niti jednu vidljivu rupicu, pa tako ima najnižu gustoću rupica. Gustoća rupica kod **poliranog** uzorka je $0,0032 \text{ mm}^{-2}$, slijedi **brušeni i pasivirani** uzorak čija je gustoća rupica $0,0040 \text{ mm}^{-2}$, te **brušeni** uzorak s gustoćom rupica $0,0064 \text{ mm}^{-2}$. **Elektropolirani** uzorak ima najveću gustoću rupica, deset puta veću nego **brušeni i pasivirani** uzorak, koji je jednako mehanički obrađen kao i **elektropolirani** uzorak.

Analizom rezultata izračunate gustoće rupica, može se ustvrditi da su gustoće rupica relativno razmjerne vrijednostima površinske hrapavosti uzoraka. Na slici 52. grafički su prikazane gustoće rupica za sve ispitne uzorke.



Slika 52. Gustoće rupica za sve ispitne uzorke

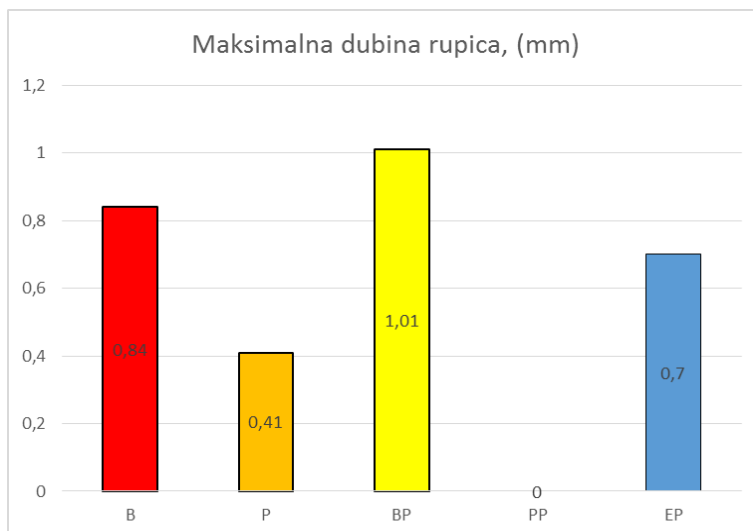
6.3.4.3. Dubina rupica (maksimalna i srednja)

Najveća izmjerena maksimalna dubina rupice se pojavila kod **brušenog i pasiviranog** uzorka, dok **polirani i pasivirani** uzorak nema rupica kojima je moguće izmjeriti dubinu.

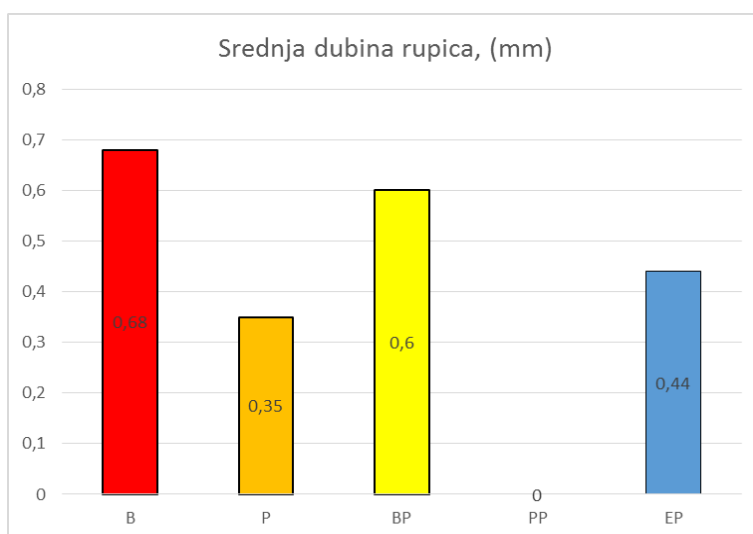
Najveću srednju vrijednost dubine rupica ima **brušeni** uzorak, zatim **brušeni i pasivirani** uzorak, **elektropolirani**, te **polirani** uzorak. Kako je već spomenuto, **polirani i pasivirani** uzorak nema rupica kojima je moguće izmjeriti dubinu.

Uspoređujući poredak uzoraka s obzirom na maksimalne i srednje dubine rupica, vidljivo je se taj poredak uglavnom poklapa, tj. uzorak koji ima najveću maksimalnu dubinu rupice, ima

i najveću srednju dubinu rupica. Ovdje se najzornije vidi povezanost površinske hrapavosti s promatranim pokazateljima. Maksimalne i srednje dubine rupica u grafičkom prikazu nalaze se na slikama 53. i 54.



Slika 53. Maksimalne dubine rupica za sve ispitne uzorke

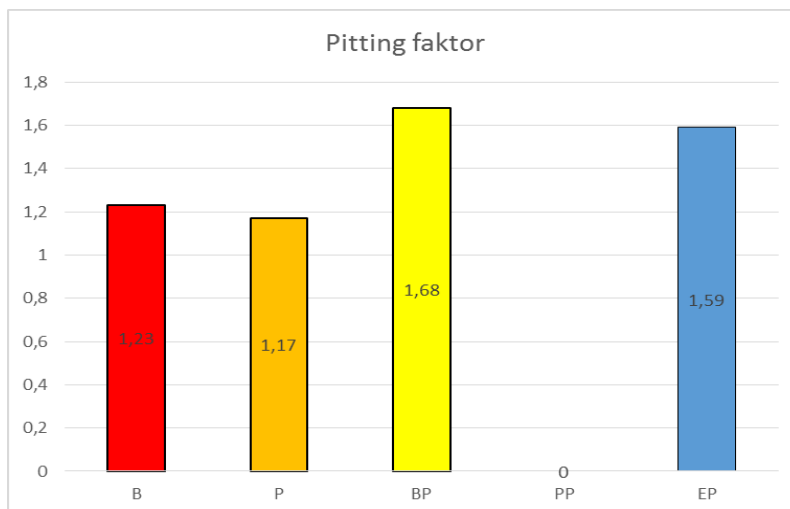


Slika 54. Srednje dubine rupica za sve ispitne uzorke

6.3.4.4. Maksimalna neravnomjernost rupičaste korozije (pitting faktor)

Najveću maksimalnu neravnomjernost rupičaste korozije, tj. pitting faktor, ima **brušeni i pasivirani** uzorak, slijede **elektropolirani, brušeni i polirani** uzorci, dok **polirani i**

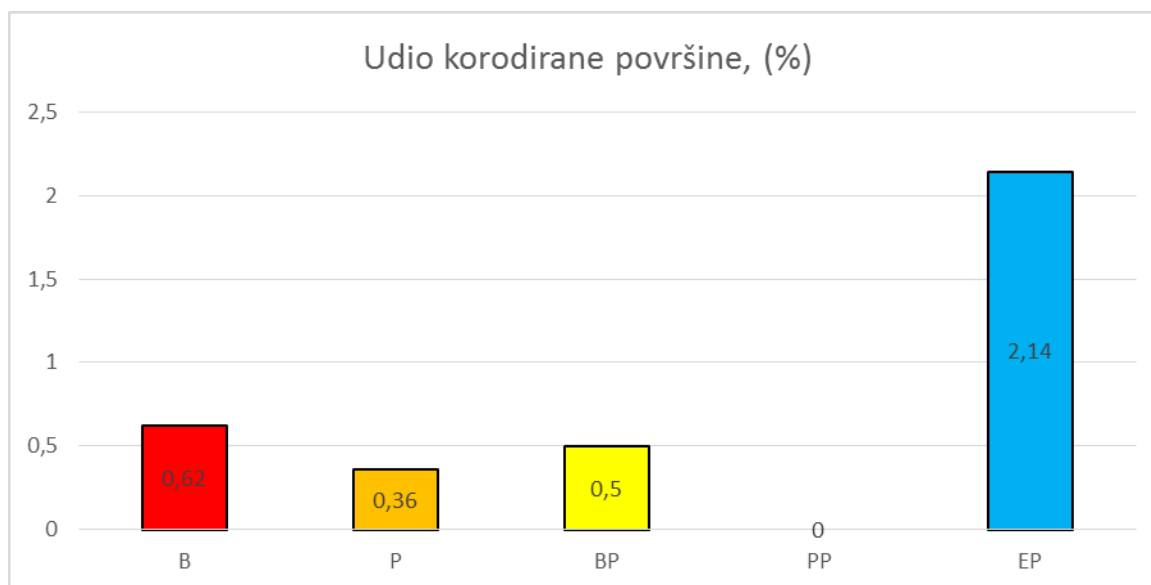
pasivirani uzorak zbog činjenice da nema mjerljivih rupica ima pitting faktor 0. Dijagramski prikaz pitting faktora za sve ispitne uzorke nalazi se na slici 55.



Slika 55. Pitting faktori za sve ispitne uzorke

6.3.4.5. Udio površine zahvaćene rupičastom korozijom

Udio površine zahvaćene rupičastom korozijom je dobar pokazatelj stvarne otpornosti materijala na tu vrstu korozije, naročito ako se promatra skupa s maksimalnom i srednjom dubinom rupica. Najveći udio korodirane površine ima **elektropolirani** uzorak. Slijedi **brušeni** uzorak, s tri puta manjim udjelom korodirane površine. **Polirani i pasivirani** uzorak ima nulti udio zahvaćene površine. Uz izuzetak **elektropoliranog uzorka**, može se konstatirati da je udio korodirane površine izravno proporcionalan s površinskom hrapavosti uzoraka. Udjeli površine zahvaćene korozijom, prikazani su za sve ispitne uzorke na slici 56.



Slika 56. Udjeli površine zahvaćene korozijom za sve ispitne uzorke

6.3.5. Ocjena otpornosti na rupičastu koroziju

Intenzitet pokazatelja dobivenih ispitivanjem sklonosti rupičastoj koroziji je moguće ocijeniti opisnim ocjenama od 1 do 5 (1 za najveću, a 5 za najmanju vrijednost pokazatelja), te zbrajanjem ocjena dobiti dobar uvid u otpornost pojedinačnih uzoraka na rupičastu koroziju. Rezultati ocjenjivanja nalaze se u tablici 7.

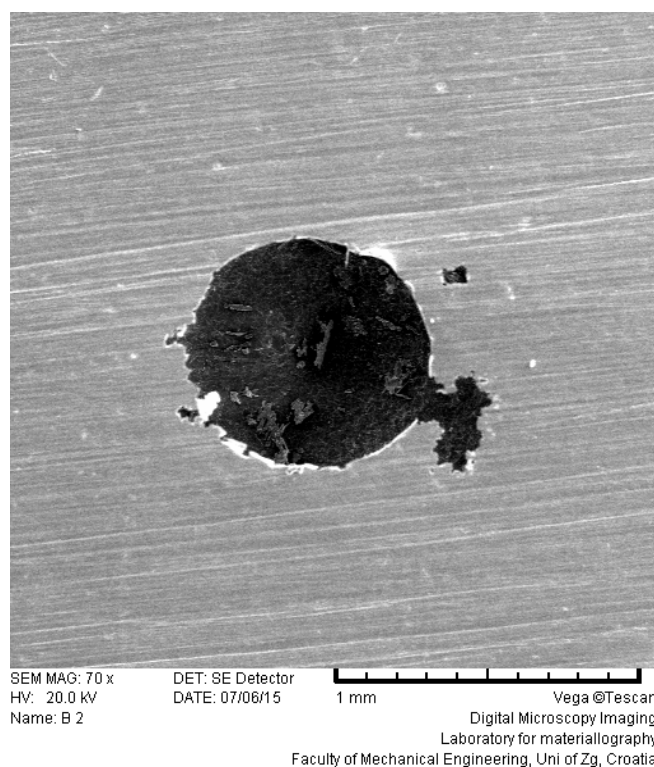
Tablica 7. Ocjene pojedinih pokazatelja sklonosti rupičastoj koroziji

Pokazatelj / Uzorak	B	P	BP	PP	EP
Relativni gubitak mase	2	3	4	5	1
Gustoća rupica	2	4	3	5	1
Maksimalna dubina rupica	2	4	1	5	3
Srednja dubina rupica	1	4	2	5	3
Pitting faktor	3	4	1	5	2
Udio korodirane površine	2	4	3	5	1

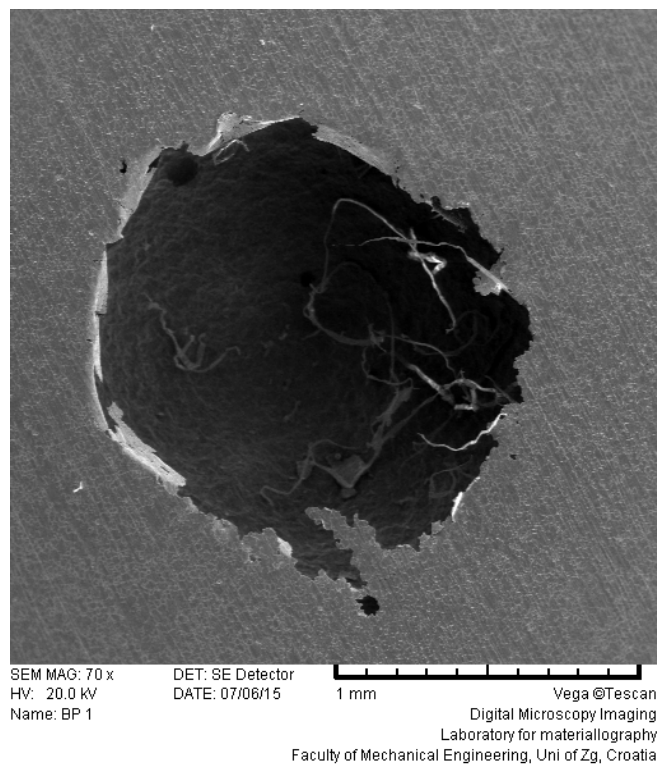
Zbroj ocjena	12	23	14	30	11
---------------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Polirani i pasivirani uzorak ima najveći zbroj ocjena, što znači da on ima najveću otpornost na rupičastu koroziju. **Elektropolirani** uzorak, suprotno očekivanju ima najmanji zbroj ocjena, čime je pokazao najnižu otpornost rupičastoj koroziji.

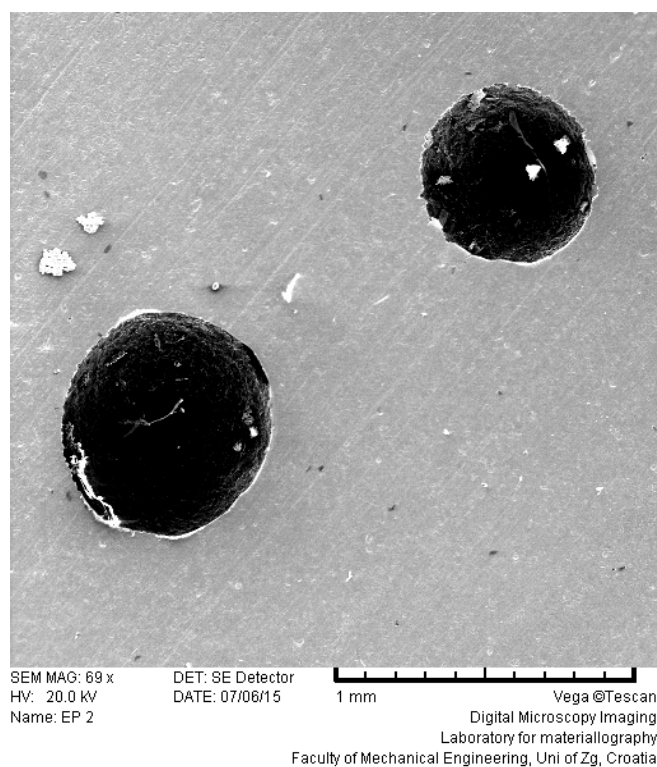
Na slikama 57. do 61. prikazane su karakteristične rupice na svakom ispitivanom uzorku, snimljene na elektronskom mikroskopu.



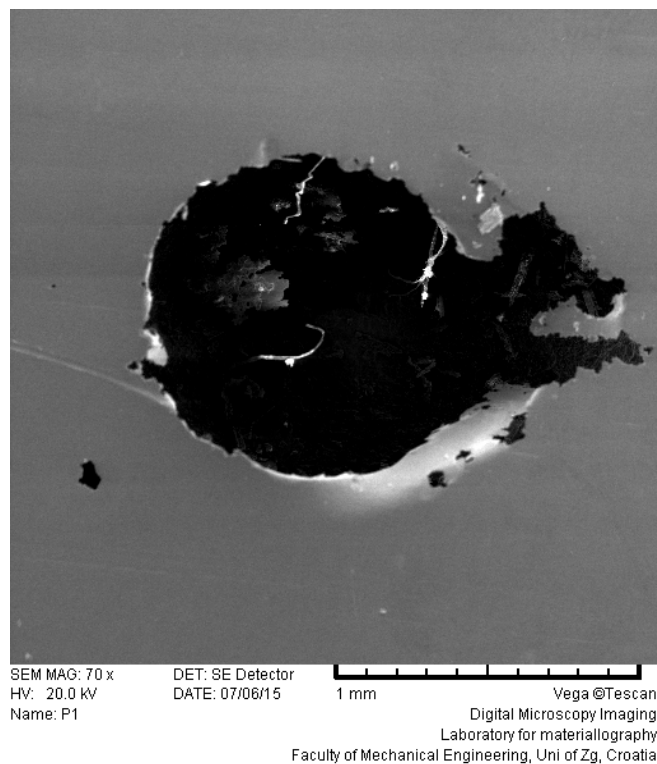
Slika 57. Izgled karakteristične rupice za brušeni uzorak



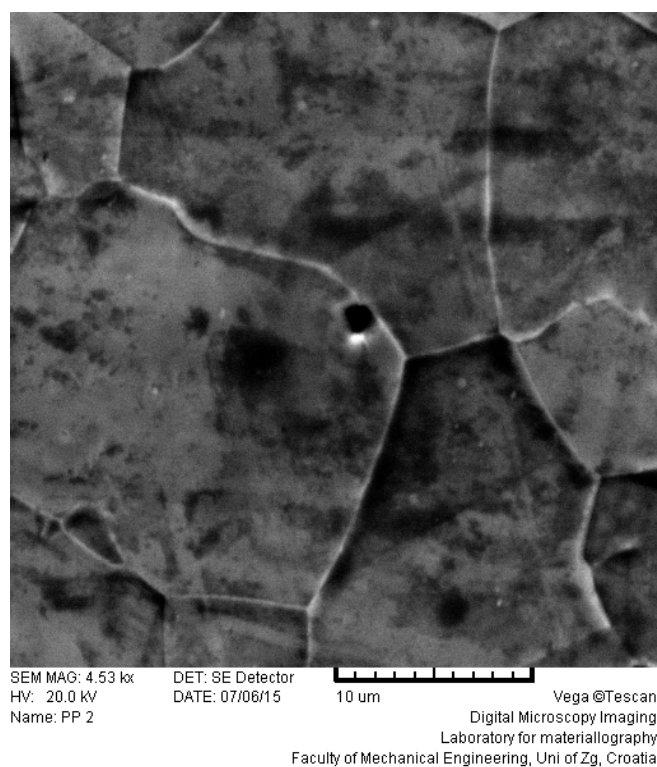
Slika 58. Izgled karakteristične rupice za brušeni i pasivirani uzorak



Slika 59. Izgled karakterističnih rupica za elektropolirani uzorak



Slika 60. Izgled karakteristične rupice za polirani uzorak



Slika 61. Izgled inicijalne rupice za polirani i pasivirani uzorak

7. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici su nezaobilazan materijal u suvremenoj farmaceutskoj proizvodnji. Upravo iz tog razloga žarišna točka stavljena je na njihovu korozijsku otpornost.

Korozijska postojanost nehrđajućih čelika temeljena je na postojanju tankog pasivnog sloja kromova oksida, koji se nastoji zadržati kompaktnim i jednakim po čitavoj kritičnoj površini čelika. Ta pasivnost se postiže i održava različitim kemijskim procesima čišćenja i pasivacije.

Bitan utjecaj na korozijsku postojanost nehrđajućih čelika ima i hrapavost kritične površine čelika. Što je površinska hrapavost niža, manje je prostora za zadržavanje štetnih tvari i bakterija na površini, a posljedično i mogućnost nastanka korozijskog procesa.

U eksperimentalnom dijelu rada proveden je niz ispitivanja u svrhu određivanja utjecaja stanja površine čelika na njegovu korozijsku postojanost. Za ispitni materijal je odabran nehrđajući austenitni Cr-Ni čelik kakav je najčešće koristi u farmaceutskoj industriji. Provedeno je ispitivanje sklonosti materijala rupičastoj koroziji, prema normi ASTM G48-99a, te je na osnovu ocjenjivanja ispitnih uzoraka prema odabranim pokazateljima, zaključeno da najvišu otpornost daje čelik mehanički poliran i nakon poliranja kemijski pasiviran. Slijedi ga čelik mehanički poliran bez dodatne obrade, zatim čelik koji je brušen i kemijski pasiviran, čelik koji je brušen bez dodatne obrade. Čelik koji je brušen i nakon toga elektropoliran pokazao je najveću sklonost rupičastoj koroziji. Dok se za prva četiri uzorka mogao predvidjeti takav poredak, slaba postojanost elektropoliranog uzorka je veliko iznenađenje, budući da se takva obrada smatra najvišim stupnjem površinske obrade, a tako obrađeni dijelovi se koriste za korozijski najosjetljivije sustave u farmaceutskoj industriji.

Na osnovu dobivenih rezultata može se pretpostaviti da nepredviđeno ponašanje elektropoliranog uzorka najvjerojatnije zaslužan ljudski faktor, odnosno loše postavljene parametri elektropoliranja, koji su umjesto povećanja korozijske otpornosti doveli do značajne degradacije otpornosti u odnosu na druge ispitne uzorke.

Sve navedeno moguće je sažeti u opći zaključak: stanje površine bitno određuje otpornost čelika na pojavu rupičaste korozije. Tu se u prvom redu misli na hrapavost površine, čiji se utjecaj tijekom ispitivanja pokazao kao najznačajniji. Iz tog je razloga potrebno posvetiti veliku pažnju obradi površine čelika, kako bi se izbjegle neželjene pojave koje mogu ugroziti čitav proizvodni proces.

LITERATURA

- [1] <http://www.outokumpu.com/en/news-events/Pages/Outokumpu-forerunner-in-Leadership-in-Energy-and-Environmental-Design.aspx> (dostupno na dan 20.06.2015.)
- [2] Kožuh, S.: Specijalni čelici - Skripta, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [3] Brkić, S.: Nehrdajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.
- [4] <http://vacaero.com/information-resources/metallography-with-george-vander-voort/1269-grain-size-measurement-the-jeffries-planimetric-method.html> (dostupno na dan 20.06.2015.)
- [5] Novosel, M., Krumes, D.: Specijalni čelici, Strojarski fakultet Slavonski Brod, 1998.
- [6] <http://www.tsb.gc.ca/eng/lab/rail/2013/lp1522013/LP1522013.asp> (dostupno na dan 20.06.2015.)
- [7] Ljubičić, P., Kodvanj, J., Ljubenkov, B.: Mehanička svojstva nehrđajućeg čelika pri niskim temperaturama, XIX. simpozij Teorija i praksa brodogradnje, Split, 2010.
- [8] <http://www.corrosionlab.com/met.htm> (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [9] http://www.torqueflow-sydex.com/Clean_In_Place_Systems.htm (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [10] <http://www.vnestainless.com/> (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [11] <http://www.cranecpe.com/chem-energy/products/valves/aseptic-diaphragm-valves/saunders-hc4-diaphragm-valves/saunders-hc4-2-way-and-fabricated-bodies/saunders-standard-2-way> (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [12] Vlastita arhiva fotografija
- [13] <http://www.offshore-mag.com/articles/print/volume-73/issue-5/productions-operations/pitting-and-crevice-corrosion-of-offshore-stainless-steel-tubing.html> (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [14] Zaštita materijala – Skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [15] Juraga, I., Šimunović, V.: Primjeri korozijskih oštećenja Cr-Ni čelika i načini njihova sprečavanja, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja Energetska i procesna postrojenja, Energetika marketing, Dubrovnik, 2002., CD

- [16] Juraga, I., Šimunović, V.: Utjecaj obrade površine zavarenih spojeva od nehrđajućih čelika na povećanje korozijske postojanosti, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja Ekonomski i kvalitativni aspekti visokoučinskih postupaka zavarivanja, Društvo za tehniku zavarivanja Slavonski Brod, Slavonski Brod, 2001.
- [17] Esih, I., Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V.: Zavarivanje i sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006.
- [18] http://www.davidnfrench.com/Dot_page.asp?Dotid=77 (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [19] Juraga, I., Šimunović V.: Lokalna korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika - primjeri iz prakse, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006.
- [20] <http://www.cqj.dk/photo-stainless-steel.htm> (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [21] Korozijsko ponašanje željeza i njegovih legura – Predavanja Korozija i zaštita materijala, Sveučilište u Splitu, Pomorski fakultet, Split
- [22] http://www.cpp-net.com/home/-/article/32218883/32489906/Clean-surfaces/art_co_INSTANCE_0000/maximized/ (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [23] Strojopromet Zagreb: Priručnik: Nehrđajući čelici – potrebe njihove naknadne obradbe, Zagreb, 2000.
- [24] <http://www.trgostal-lubenjak.hr/strojevi.php?s=alati&grupa=32> (dostupno na dan 21.06.2015.)
- [25] Alar, V.: Kemijsko i elektrokemijsko čišćenje zavarenih konstrukcija od nehrđajućih čelika, Seminar: Nehrđajući čelici, Zagreb, 2011.
- [26] <http://www.surfacecreator.com/electropolishing.html> (dostupno na dan 21.06.2014.)
- [27] <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/1534/LECO-Corporation/GDS-850A/> (dostupno na dan 03.07.2015.)
- [28] ASTM G48-99A, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM International, West Conshohocken, SAD, 2000. (dostupno na uvid dana 03.07.2015.)
- [29] Rede, V.: Utjecaj mikrostrukture zavara dupleks čelika na otpornost prema trošenju, Doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2004.
- [30] ASTM G46-94(2013), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, SAD, 2013. (dostupno na uvid dana 03.07.2015.)

PRILOZI

I. CD-R disc